

В. И. КОДОЛОВ

**ЗАМЕДЛИТЕЛИ
ГОРЕНИЯ
ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ**



МОСКВА ХИМИЯ 1980

6П7.55

К57

УДК 678.5/8:614.841.41:66.097.7

Кодолов В. И.

Замедлители горения полимерных материалов.—
М.: Химия, 1980. 274 с., ил.

В книге рассматриваются химические и физические свойства, структурные изменения при термических воздействиях, токсичность и методы оценки эффективности замедлителей горения полимерных материалов. Большое внимание уделено принципам подбора замедлителей горения, рецептурам антипирюющих составов, реакциям модификации с введением фрагментов, снижающих горючесть полимеров и материалов.

Книга рассчитана на широкий круг инженерно-технических и научных работников, занимающихся синтезом и применением полимерных материалов, а также студентов старших курсов и аспирантов соответствующих специальностей.

274 с., 48 табл., 36 рис., список литературы 357 ссылок.

К $\frac{31410-084}{050(01)-80}$ 84.80.2803090100

© Издательство «Химия», 1980 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	6
<hr/>	
Глава 1. Общие сведения о снижении горючести полимерных материалов	7
1.1. Термины, применяемые для характеристики снижения горючести материалов	7
1.2. Сравнение способов снижения горючести материалов	9
1.3. Методы снижения горючести и условия эксплуатации полимерных материалов	15
1.4. Токсичность продуктов разложения полимерных материалов и материалов с пониженной горючестью	22
1.5. Механизм действия замедлителей горения и принципы их подбора для оптимальных рецептур огнестойких полимерных материалов	25
<hr/>	
Глава 2. Предлагаемая классификация веществ, замедляющих горение полимерных материалов	30
2.1. Замедлители горения	31
2.2. Антипирюющие составы, синергисты и стабилизаторы замедлителей горения	34
2.3. Антипирюющие модификаторы	36
<hr/>	
Глава 3. Методы оценки эффективности действия замедлителей горения	39
3.1. Методы определения воспламеняемости материалов	42
3.2. Методы определения скорости горения и скорости распространения пламени	46
3.3. Калориметрические методы	52
3.4. Методы определения дымообразования	56
3.5. Методы определения состава и количества выделяющихся при пиролизе и горении газов и их токсичности	60
3.6. Методы исследования материалов при пиролизе и горении	66
3.7. Методы испытаний материалов и конструкций, используемых в различных отраслях народного хозяйства	70
3.7.1. <i>Лабораторные методы определения огнестойкости материалов</i>	71
3.7.2. <i>Методы испытания огнестойкости конструкций</i>	73

3.8. Параметры воспламеняемости и горючести материалов	74
--	----

Глава 4. Свойства и механизм действия галогенсодержащих замедлителей горения	78
4.1. Общая характеристика галогенсодержащих замедлителей горения	78
4.2. Деструкция галогенсодержащих замедлителей горения и их влияние на термодеструкцию полимерных материалов	83
4.3. Процессы структурирования, катализируемые замедлителями горения	90
4.4. Физические процессы, сопутствующие горению огнезащищенных галогенсодержащих полимерных материалов	95
4.5. Снижение горючести полимерных материалов галогенсодержащими замедлителями горения	98
4.6. Токсичность газов, образующихся при горении галогенсодержащих полимерных материалов	102

Глава 5. Свойства и механизм действия замедлителей горения, содержащих элементы V группы Периодической системы	104
5.1. Общая характеристика замедлителей горения	104
5.2. Деструкция замедлителей горения и материалов, содержащих замедлители горения	113
5.3. Каталитическое действие соединений, содержащих элементы V группы, на процессы коксования	120
5.4. Физические процессы, сопровождающие термические превращения замедлителей горения	128
5.5. Действие замедлителей горения, содержащих элементы V группы Периодической системы	134
5.6. Токсичность замедлителей горения	137

Глава 6. Свойства и механизм действия замедлителей горения, содержащих бор, алюминий, кремний, металлы и активные группировки	139
6.1. Общая характеристика замедлителей горения	139
6.2. Термические превращения замедлителей горения	143
6.3. Замедлители горения, катализирующие процессы коксования	146
6.4. Некоторые физические процессы, протекающие с участием замедлителей горения	150

6.5. Действие замедлителей горения, содержащих бор, алюминий, кремний, металлы и другие активные группировки	151
<hr/>	
Глава 7. Синергизм замедлителей горения	154
7.1. Антипирлирующие составы, включающие сурьму и галогены	156
7.2. Металл- и галогенсодержащие синергические смеси	160
7.3. Синергизм фосфор- и галогенсодержащих замедлителей горения	162
7.4. Синергизм фосфор- и азотсодержащих замедлителей горения	175
7.5. Антагонизм и синергизм металлфосфорсодержащих замедлителей горения	181
7.6. Совместное применение замедлителей горения с инициаторами радикальных процессов, серосодержащими соединениями, ферроценом, наполнителями	183
7.7. Составление рецептуры антипирлирующих составов	187
<hr/>	
Глава 8. Антипирлирующие модификаторы для полимерных материалов	193
8.1. Процессы полимераналогичных превращений с участием антипирлирующих модификаторов	197
8.2. Процессы отверждения полимерных материалов с участием антипирлирующих модификаторов	202
8.3. Процессы образования полимеров и олигомеров с участием антипирлирующих модификаторов	208
<hr/>	
Глава 9. Применение замедлителей горения и антипирлирующих составов в композиционных полимерных материалах	220
9.1. Полимеры и полимерные материалы с пониженной горючестью	220
9.2. Применение замедлителей горения и антипирлирующих составов в конструкционных полимерных материалах	227
9.3. Вещества, замедляющие горение теплоизоляционных материалов	235
9.4. Смеси замедлителей горения, используемые в электроизоляционных материалах	244
9.5. Применение замедлителей горения для снижения горючести волокон, тканей и пленок общего назначения	250
ЛИТЕРАТУРА	257
ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	267

ПРЕДИСЛОВИЕ

Развитие новой техники в настоящее время невозможно без использования полимерных материалов, в особенности материалов с пониженной горючестью.

Трудногораемые, а также сгораемые, но трудновоспламеняемые полимерные материалы находят применение в строительстве, в машиностроении, на транспорте, в космической технике [1; 2, с. 78]. К огнестойкости конструкций из этих материалов предъявляются повышенные требования; они должны в течение достаточно длительного времени сохранять эксплуатационные свойства в условиях пожара [3, с. 9—13]. Большинство полимерных материалов обладают малой огнестойкостью, являются горючими. Снижение горючести полимерных материалов достигается в основном путем модификации или введения в материал замедлителей горения.

В последнее время стало известно много соединений, замедляющих горение и практически не меняющих конструктивных свойств материалов. В предлагаемой книге сделана попытка систематизировать сведения по замедлителям горения, проанализировать механизм их действия в различных материалах. В книге приведены общие принципы подбора замедлителей горения или их смесей для эффективного повышения огнестойкости материалов. Сведения об отдельных методах защиты материалов от огня (в частности о покрытиях, в том числе вспенивающихся), о введении наполнителей, а также по технологии получения материалов для огнестойких конструкций и изделий, приведены кратко. Автор выражает глубокую благодарность доктору химических наук Е. Л. Гефтеру за ценные замечания.

Вместе с тем в книге указывается на необходимость всестороннего изучения замедлителей горения, их изменения в материале при термическом воздействии. Для таких исследований предложен комплекс методов, основными из которых являются методы исследования изменений состава и структуры поверхностных обожженных слоев. Большое внимание в книге уделено вопросам синергизма замедлителей горения, закономерностям составления антипирюющих составов и применению замедлителей горения в конкретных материалах.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СНИЖЕНИИ ГОРЮЧЕСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

1.1. ТЕРМИНЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ СНИЖЕНИЯ ГОРЮЧЕСТИ МАТЕРИАЛОВ

Снижение горючести полимерных материалов — важнейшая задача, от решения которой зависит дальнейшее развитие многих отраслей народного хозяйства. Исследования в этой области многоплановые и заключаются в определении условий самопроизвольного распространения пламени, критических условий затухания материалов и в изучении роли различных веществ на горючесть материалов.

Одним из условий горения материалов является достаточная концентрация окислителя. При горении материала возникает поток окислителя у поверхности материала. Парциальное давление и скорость окислителя у поверхности материала определяют устойчивость горения. Концентрация кислорода в кислородозотной смеси, достаточная для поддержания горения материала, определяется как кислородный индекс. Устойчивость горения полимерных материалов зависит также от предельных размеров горения [4].

Горение полимерных материалов возможно в твердой и газовой фазе. В твердой фазе (зона пиролиза и поверхностная зона) происходит разложение материала, а в газовой (предпламенная зона, зона пламени и зона догорания) — протекает разложение и окисление низкомолекулярных продуктов, образующихся в первых двух зонах, собственно горение и в последней зоне (догорания) — завершение большинства окислительных реакций [2, с. 19]. Обычно замедлители горения проявляют свое действие в зоне пиролиза, поверхностной и предпламенной зонах. При этом уменьшается концентрация окислителя у поверхности материала. Процесс

горения можно условно разбить на пять стадий: деструкцию, глубокое разложение, воспламенение, горение, догорание.

При характеристике негорючих материалов и материалов с пониженной горючестью пользуются следующими основными терминами: «воспламеняемость», «горючесть» и «пожароопасность». Воспламеняемость материалов характеризует способность материала загораться при определенных условиях (концентрации окислителя, температуре и давлении окружающей среды). Обычно эти условия соответствуют воспламенению на воздухе при комнатной температуре и нормальном давлении. Воспламеняемость материалов характеризуют температурой воспламенения, кислородными индексами и временем зажигания материала. Горючесть — свойство материала поддерживать горение при определенных условиях. Однако этот термин не отражает всей сложности картины поведения материала при воздействии огня: например, некоторые негорючие материалы (стекло, бетон) при действии на них огня теряют свою прочность, разрушаются; их относят к пожароопасным материалам. Поэтому для характеристики способности материала сохранять свои свойства в условиях пожара в течение продолжительного времени можно применить термин «огнестойкость материала». Огнестойкость материала можно оценивать по времени, в течение которого материал сохраняет свои основные свойства.

Пожароопасность [5] означает степень риска для жизни людей и животных. Под этим термином подразумевают горючесть материала, вероятность его механического разрушения под действием огня и механических нагрузок и выделение токсичных газов и дымов из материала в условиях пожара. В СССР материалы подразделяют на негорючие, трудносгораемые, трудновоспламеняемые и сгораемые [6]. Однако нет единой терминологии при определении процессов горения материалов. Встречается в отечественной и зарубежной литературе термин «самозатухаемость» — гашение пламени при отведении от материала горелки или ее выключении. Термины* «пожаробезопасность» (противоположный определенному выше термину «пожароопас-

* Приводится в заключении комитета НАСА [7].

ность»), «огнестойкость», «огнезащищенность» отражают относительную стойкость материалов к горению в определенных лабораторных условиях.

Не разработана в достаточной степени терминология замедлителей горения. Термины «антипирен» и «огнеили пламяретардант» в большинстве случаев рассматриваются как равноценные. В принципе веществ, полностью прекращающих горение материала при любых условиях пожара, нет. Поэтому использование термина «антипирен», который в переводе означает «прекращающий горение, направленный против огня», в большинстве случаев неправильно. Более обоснованно использовать термин «огнеретардант», или «замедлитель горения». В дальнейшем попытаемся не использовать термина «антипирен», кроме отдельных случаев, например при описании антипирлирующих составов и антипирлирующих модификаторов. Антипирлирующие составы представляют собой смесь замедлителей горения, взаимно усиливающих действие друг друга. Антипирлирующие модификаторы — вещества, участвующие в процессах модификации полимеров и содержащие фрагменты, введение которых в полимерную цепь или сетку способствует снижению горючести и повышению огнестойкости материалов. При модификации полимерного материала обычно изменяются его структура и состав и улучшаются свойства. Антипирлирующие составы кроме основных замедлителей горения содержат синергисты и стабилизаторы. Синергисты — вещества, усиливающие действие основных замедлителей горения, а стабилизаторы — вещества, препятствующие быстрому расходованию замедлителей горения во время эксплуатации материалов. В гл. 2 приводится классификация замедлителей горения, а также описываются антипирлирующие составы, антипирлирующие модификаторы, стабилизаторы и синергисты.

1.2. СРАВНЕНИЕ СПОСОБОВ СНИЖЕНИЯ ГОРЮЧЕСТИ МАТЕРИАЛОВ

Способы снижения горючести полимерных материалов можно условно разделить на четыре группы:

1. Огнезащита с использованием устойчивых к пламени материалов (огнезащитных покрытий).

2. Введение наполнителей.

3. Введение замедлителей горения или антипирлирующих составов.

4. Модификация полимерных материалов.

Наряду с первым и вторым способами используют пропитку полимерных материалов огнегасящими составами, способными образовывать на поверхности материала защитный слой. В некоторых случаях эти составы учитывают при составлении рецептур полимерных материалов.

Огнезащита устойчивыми к пламени материалами подразумевает покрытие плитками, листами из негорючих или трудногорючих материалов изделий из горючих материалов; в качестве огнезащитных покрытий могут применяться огнезащитные краски, лаки, вспенивающиеся покрытия. По существу, к этому способу близка пропитка материалов огнегасящими составами, поскольку на поверхности материала возможно в ряде случаев образование защитного слоя.

Преимущества огнезащитных покрытий — в простоте изготовления и сравнительно небольшой стоимости работ.

Основной недостаток этого способа заключается в том, что при повышении температуры для большинства покрытий характерно отслаивание от основного горючего материала. При этом возрастает вероятность загорания основного материала.

Для вспенивающихся покрытий, на которых при воздействии огня или тепла образуется быстрорастущая негорючая пена с мелкими закрытыми порами, снижение адгезии покрытия к материалу менее вероятно из-за резкого уменьшения теплопередачи через покрытие.

Введение наполнителей приводит к некоторому снижению горючести. Некоторые замедлители горения (красный фосфор, трехокись сурьмы, соли фосфорной кислоты) можно рассматривать как наполнители в том случае, когда не наблюдается их растворения в материале. В качестве армирующих материалов широко применяют стекловолокна, асбест, углеродные волокна, улучшающие физико-механические характеристики, теплостойкость и вместе с тем приводящие к снижению горючести.

Преимущества от введения наполнителей — одновременное улучшение ряда характеристик материала.

Основной недостаток аналогичен указанному для выше приведенного способа (расслаивание при повышенных температурах).

Введение замедлителей горения в составы, замедляющих горение, в полимерные материалы заключается обычно в равномерном распределении этих веществ в объеме материала. Этот способ более эффективен по сравнению с предыдущими из-за термических превращений замедлителей горения в зоне пиролиза и поверхностной зоне и диффузии продуктов их превращений в поверхностную зону материала. При этом концентрация продуктов термических превращений замедлителей горения в поверхностной зоне резко возрастает, что в свою очередь ведет к ускорению коксования материала.

Основным недостатком этого способа является в ряде случаев увеличение горючести материала в процессе его эксплуатации, по-

скольку введенные замедлители горения могут «выпотевать», вымываться или иным способом выделяться из материала.

Модификацию полимерных материалов с целью снижения горючести проводят различными методами (см. подробнее гл. 8). Применение этого способа позволяет уменьшить вероятность диффузии частиц, содержащих элементы замедлителей горения, в области 200—350 °С. Однако модификация нередко приводит к существенному изменению свойств материала, например к снижению температур размягчения и начала деструкции при введении в полимеры фрагментов, содержащих фосфор и галогены. Кроме того, модификация требует некоторого изменения технологического процесса, что приводит к повышению себестоимости изделий.

Оценку эффективности способов снижения горючести и повышения огнестойкости полимерных материалов удобнее проводить по показателям горючести и пределам огнестойкости материалов в конструкциях (табл. 1.1). Предел огнестойкости материалов можно определять аналогично пределу огнестойкости конструкции.

Предел огнестойкости конструкции — показатель, характеризующий их устойчивость к огню; он соответствует времени от начала поджигания конструкции до: 1) образования сквозных трещин или отверстий; 2) повышения температуры на необогреваемой поверхности более чем на 140 °С в любой точке поверхности; 3) потери прочности конструкций; 4) распространения горения по всей поверхности конструкции; 5) разрушения узлов крепления конструкций [1, с. 9].

Таким образом, предел огнестойкости материала определяется как время, в течение которого материал не загорается, не теряет своей прочности и основных эксплуатационных характеристик и по истечении которого, если горение не продолжается и пламя потушено, конструкции из данного материала можно использовать в дальнейшем.

Найти предел огнестойкости материалов в различных конструкциях и сравнить эффективность применения способов снижения горючести — довольно сложно из-за отсутствия надежных методов испытания материалов и различия требований, предъявляемых к материалам по горючести, огнестойкости и пожаробезопасности. Кроме того, отсутствуют надежные корреляции результатов лабораторных испытаний материалов и натуральных испытаний конструкций из этих материалов.

Ранее отмечалось, что применение огнезащитных покрытий (огнезащита) менее эффективно, чем проведение модификации. Однако в некоторых случаях при

Таблица 1.1. Горючесть материалов и предел огнестойкости различных конструкций

Материал конструкции	Способ снижения горючести	Горючесть	Предел огнестойкости, мин
Древесина	Применение огнезащитных покрытий асбестовых и металлических листов [1, с. 215, 217] кумариновых плиток [2, с. 134]	Не горит	Менее 5
		Не горит	Кратковременно выдерживает 1000 °С
Древесностружечные плиты (связующее — фенолформальдегидная смола)	Применение противопожарных замазок [8] Пропитка огнезащитным составом перед нанесением краски МФК или СК-Л [3, с. 104—108]	Не горит	Более 90
		Не поддерживает горения	30 (для улучшенных конструкций) 15
Целлюлозные материалы	Введение замедлителей горения (жидкого стекла или фосфорной кислоты [3, с. 36]) Модификация полимеров (фосфорилирование целлюлозы [2, с. 146])	Трудновоспламеняемые; $K^* < 2$	Менее 5; содержание фосфора 2%
		Трудновоспламеняемые; степень горючести зависит от содержания фосфора	
Полиуретаны	Применение огнезащитных покрытий (оболочка из гипса, усиленная стеклянным волокном [9]) Введение наполнителей (гипса, обработанного триэтаноламином [10])	Не горит	5
		Трудновоспламеняемые; время самостоятельного горения — 3 с	

Материал конструкции	Способ снижения горючести	Горючесть	Предел огнестойкости, мин
Пенополиуретаны	<p>Введение замедлителей горения (силоксанового полимера и три(β-хлорэтил)фосфата [11])</p> <p>Смесь хлоропренового каучука и $Al(OH)_3 \cdot 6H_2O$ [12]</p> <p>Модификация полимеров (взаимодействие с 10%-ным фосфорсодержащим полиолом [2, с. 146])</p>	<p>Трудновоспламеняемые; время самостоятельного горения 0, длина обугленного слоя 4,25 мм (около 1% длины образца)</p> <p>Не горит</p> <p>Трудновоспламеняемые; $k_i^{**} = 24$</p>	<p>Менее 5</p> <p>Менее 10</p> <p>—</p>
Материалы на основе фенолформальдегидных смол	<p>Введение наполнителей</p> <p>стеклянного волокна (стеклопластика КАСТ-В [2, с. 78])</p> <p>газонаполненного пенопласта ФРП-1 [2, с. 84, 90]</p>	<p>Негорючий</p> <p>Трудновоспламеняемый $K^* = 0,61$</p>	<p>Кратковременно выдерживает 1000 °С</p> <p>≈ 40</p>

* Показатель горючести (K) — отношение количества тепла, выделяемого образцом при горении, к теплу, необходимому для поджигания образца и поддержания его устойчивого горения.

** Кислородный индекс (к. и) — отношение числа молей кислорода к общему числу молей кислорода и азота в кислородазотной смеси, при котором наблюдается устойчивое горение образца; выражается в процентах.

огнезащите древесины и модификации целлюлозных материалов (см. табл. 1.1) наблюдается обратное.

Правда, снижение горючести и улучшение эксплуатационных характеристик во многом определяются глубиной процесса модификации и степенью его завершенности. Проводилась модификация волокон [13] полиэтилентерефталата (лавсана) винилбромидом с поверхности и в объеме. Концентрацию винилбромидов при

модификации волокна с поверхности изменяли от 18,8 до 55%, а при обработке волокна в объеме она оставалась постоянной и равной 18,8%. При одинаковом количестве винилбромида в волокнах покрытие с поверхности оказывается менее эффективным (кислородные индексы для волокон соответственно равны 23,5 и 26,3). При увеличении концентрации винилбромида с 18,8 до 55% кислородный индекс для волокна, обработанного с поверхности, равен 25,2. Следовательно модификация материала в объеме эффективнее поверхностной.

Огнезащита деревянных конструкций листами или плитками из металла или асбеста не приводит к существенному увеличению предела огнестойкости, хотя само покрытие и является негорючим. Такие покрытия иногда используют для дверных панелей. Использование дверных сотовых панелей из металла также неэффективно [14]. В то же время горючий по сравнению с металлом углепластик, у которого время самостоятельного горения менее 20 с, оказывается более огнестойким в аналогичных конструкциях: предел огнестойкости в первом случае менее 0,5 мин, а во втором около 5 мин. Данные при сравнении сотовых дверных панелей типа А из алюминиевого сплава и типа Б из слонстого углепластика и полиамидного сотового пластика приводятся в табл. 1.2.

Таблица 1.2. Изменение температуры на обратной стороне панелей типа А и Б и их деформация под действием нагрузки в 1 кг

Продолжительность нагревания, с	Температура на обратной стороне панели, °С		Деформация панелей, мм	
	типа А	типа Б	типа А	типа Б
10	—	—	0,6	—
20	—	—	0,8	—
40	Боле 180	—	1,7	0,2
60	388	70	2,3	—
90	—	—	5,0	0,4
120	464	104	Разрушился	0,5
180	862	136		0,6
240	—	174	—	0,7
300	—	202	—	1,0

Вводить в материал армирующие негорючие волокна или ткани не всегда эффективно. Например, для получения трудногораемых полиэфирных пластиков целесообразнее применять огнезащищенные фосфорсодержащие волокна, чем негорючие стеклянные или углеродные, что объясняется различной адгезией связующего к наполнителю и изменением адгезии при тепловых ударах и горении. При этом кислородный индекс в зависимости от содержания фосфора в волокне может достигнуть 38 [15]. Кроме того, фосфорсодержащее волокно, является активным наполнителем в отличие от стеклянного или углеродного волокон.

Следует отметить, что применение того или иного способа снижения горючести и повышения огнестойкости материала, его пожаробезопасности определяется не только природой самого материала, но и условиями его эксплуатации и типом конструкции.

1.3. МЕТОДЫ СНИЖЕНИЯ ГОРЮЧЕСТИ И УСЛОВИЯ ЭКСПЛУАТАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В лабораторных условиях получено много композиционных полимерных материалов с пониженной горючестью, удовлетворительными прочностью, тепло- и электроизоляционными и другими свойствами. Применение этих композиционных материалов в промышленности и народном хозяйстве затруднено из-за отсутствия конкретных данных о поведении этих материалов в условиях, приближенных к эксплуатационным. Несмотря на то что многие полимеры могут использоваться в различных конструкциях, их применяют в определенных областях. Например, полнакрилаты и полиметилметакрилат — в производстве органических стекол, полистирол — в радиотехнике и в приборостроении, полиэтилен и поливинилхлорид — в производстве покрытий и кабельной промышленности, полиэфирные — в производстве конструкционных материалов, волокон и т. д.

Требования к конструкционным материалам по прочности, тепло- и огнестойкости, морозостойкости возрастают. В свою очередь теплоизоляционные материалы должны обладать более низкими теплопроводностью, плотностью, водопоглощением и повышенной огнестойкостью. В соответствии с этими требованиями получены

модифицированные полимеры, например отвержденные полиэфирсы, предел прочности на сжатие у которых достигает 250—300 МПа, теплостойкость — до 260 °С, а также стеклопластики на основе фенольных смол, которые характеризуются теплостойкостью до 315 °С и кратковременной устойчивостью к температурам до 3300 °С.

Удовлетворить возросшие требования можно, либо изменив свойства материала за счет введения новых добавок, наполнителей или модификации полимеров, либо создав новые полимерные материалы с определенным необходимым комплексом свойств.

Однако последний путь не всегда оправдан из-за значительного повышения стоимости изделий. Целесообразно использовать добавки, которые выполняют несколько функций, т. е. одновременно могут являться: замедлителями горения, пластификаторами, наполнителями и др.

Для придания огнестойкости желателен использовать сочетание способов снижения горючести с методами получения материалов или изделий, панелей или слоевых материалов. Данные о некоторых материалах с пониженной горючестью, используемых в различных отраслях народного хозяйства, приведены в табл. 1.3.

Согласно приведенным данным, некоторые трудно воспламеняемые полимерные материалы оказываются по своим физическим эксплуатационным свойствам лучше своих негорючих аналогов и поэтому находят более широкое применение. К тому же предел огнестойкости трудногорюемых и трудновоспламеняемых материалов оказывается выше, чем аналогичных негорючих материалов, имеющих обычно высокую плотность и разрушающихся зачастую быстрее вследствие уменьшения удельной прочности. Начальная удельная прочность трудногорюемых и трудновоспламеняемых материалов, как правило, выше, чем негорючих. Для полного сравнения указанных материалов необходимы сведения о изменении их свойств в процессе эксплуатации и хранения, под действием экстремальных динамических и тепловых нагрузок. К сожалению, этих данных явно недостаточно для проведения всестороннего анализа. Более подробные сведения имеются для тканых материалов. Рассмотрим устойчивость огнезащищенных тка-

ных материалов и изменение их свойств при проведении некоторых технологических операций и в процессе эксплуатации. Одной из таких операций является сушка тканей после огнезащитной обработки. При этом наблюдается миграция замедлителей горения из материала. В работе [18] предложен оптимальный вариант технологии сушки, при котором не наблюдается «выпотевания» замедлителей горения. Это один из примеров, где учитываются свойства замедлителей горения и огнезащитных материалов при их переработке и эксплуатации.

Другой операцией, применяемой при переработке тканых материалов, является их окрашивание. Окрашивать огнестойкие материалы обычно легче, чем огнезащитные [19]. Тем не менее крашение рекомендуется проводить в определенном порядке прямыми, катонными или дисперсными красителями.

Однако ухудшение свойств тканых материалов в наибольшей степени происходит при стирках. Для выяснения причин снижения огнестойкости тканых материалов после серии стирок проводилось много работ. Необходимым условием для повышения устойчивости материала к вымыванию или выпотеванию из него замедлителей горения или компонентов антипиреирующего состава остается их сродство к материалу. В табл. 1.4 приведены данные по устойчивости к стиркам некоторых тканей в зависимости от антипиреирующего состава. Как видно из таблицы, для тканей из полиамидных волокон наилучший результат получен при введении в ткань смеси фосфониевых солей и мочевиноформальдегидного конденсата в количестве до 15%. Введение до 30% замедлителей горения приводит к существенному изменению свойств материала, который может стать даже непригодным для использования. Так, ткани, содержащие более 30% замедлителей горения, становятся жесткими и непригодными для дальнейшей переработки (например, пошива одежды) [28]. Для повышения огнестойкости тканей перед огнезащитой предлагают обрабатывать органическими соединениями азота. Вместе с тем предложены эффективные моющие средства, которые не вымывают замедлители горения из материалов и не приводят к снижению горючести материала. В частности, огнестойкие материалы на основе волокон «корделан», состоящих на 50% из поливинилхлорида,

Таблица 1.3. Условия эксплуатации и характеристики некоторых [2, с. 78, 84, 85, 92, 94; 16, с. 161, 165, 191; 17, с. 170—240]

Материал	Область применения	Вид конструкции или ее элемента	Условия эксплуатации
			Конструкционные
Полимербетон на основе фурфурол-ацетонового мономера	Строительство	Элементы стен, фундаментов, перекрытий зданий, шахтная крепь	Действие различных нагрузок, влаги
Стеклопластик КАСТ—В (на основе ФФС)	Строительство, транспортное машиностроение	Перегородки, элементы перекрытия	Действие растягивающих и изгибающих нагрузок, влаги
Листовой винилпласт	Транспортное машиностроение, строительство	Обшивка навесных и самонесущих стеновых панелей	Действие различных нагрузок
			Тепло- и звукоизоляционные
Пеноперлитобетон	Строительство	Теплоизоляция перекрытий полов	Действие тепловых нагрузок
Пенопласт ФРП-1 (на основе ФФС)	Строительство, транспорт	Теплоизоляция дверных и стеновых панелей	Действие тепловых нагрузок
Пенопласт ПЭ-3 (на основе смол ЭД)	Транспорт	Теплоизоляция перекрытий, изгибающихся элементов	Действие изгибающих нагрузок и влаги
Фосфорсодержащий пенополиуретан	Судостроение	Теплоизоляция перегородок	Действие тепловых нагрузок
			Электронизоляционные
Пластикат ПВХ 489	Кабельная промышленность, электротехническое машиностроение, приборостроение	Электрический кабель, обличовка проводов	Действие тепловых и электрических нагрузок
Гетинакс В (на основе ФФС)	То же	Электротехнические изделия	Действие механических и электрических нагрузок

См. сноску к табл. 1.1.

полимерных материалов с пониженной горючестью

Плотность кг/м ³	Температура эксплуатации, °С	Разрушающее напряжение, МПа		Теплопроводность Вт/(м·К)	Горючесть	Электрическая прочность, кВ/мм	Водопоглощение за 24 ч
		при сжатии	при растяжении				
материалы							
2200	200	До 118	10,8	0,85	Не горит	—	0,01
1850	200	Изгиб 118	226	—	Не горит, кратковременно устойчив при 1000 °С	—	0,01— 0,085
1300	100	Не менее 89,0	—	—	Трудновоспламеняемый K* = 0,79	—	—
материалы							
0,250	До 150	0,39	Изгиб 39,2	0,059	Не горит	—	До 6
0,04— 0,08	—100 +130	0,05	—	0,047	Трудновоспламеняемый K = 0,6	—	До 25
0,30	160	—	35	0,050	Самозатухающий	—	0,5 г/дм ³
0,03	Не менее 80	—	—	0,041	Трудновоспламеняемый; K = 0,83	—	До 3
материалы							
1,2	от —50 до 200	—	20—25	—	Трудновоспламеняемый	15	+
1,3	150	—	98	0,30	Трудновоспламеняемый; K = 1,17	40	0,6 г/дм ³

Таблица 1.4. Устойчивость к стиркам некоторых тканей [20—27]

Ткань	Антипирюющий состав	Содержание веществ, замедляющих горение, %	Горючесть	Устойчивость к стиркам
Ткань на основе полиамидных волокон	Аммонийные или аминные, мочевиные соли фосфорной кислоты	20	Трудновоспламеняемая	Устойчива к стиркам
	Смесь фосфониевых солей и мочевиноформальдегидного конденсата	До 15,0	Не поддерживает горения	Выдерживает 100 стирок
	Дисперсия замещенных сульфамидазолов в бромированном циклоалкане	—	Трудновоспламеняемая	Выдерживает 40 стирок
	Водный раствор фосфорной кислоты; раствор эпоксицидированных соевых масел в 1,1,1-трихлорэтаноле	Не более 15—20	Трудногоряемая; к. и = 58	После промывки водой к. и = 50
Хлопчатобумажная ткань	Полнамид фосфорной кислоты	18,8	Трудновоспламеняемая	Устойчива к стиркам, теряет 60% прочности
Ткань на основе вискозного волокна	Сополимеры винилфосфоната	—	к. и = 30	После 10 стирок к. и = 27
	Производные амидофосфата	20,0	Трудновоспламеняемая	Выдерживает 40 стирок
	Дисперсия фосфорсодержащего препарата	15—25	Трудновоспламеняемая; к. и = 28	Горит после 50 стирок

рекомендуется стирать в моющих средствах, содержащих фосфаты [29]. Однако условия стирки и очистки тканей зависят от загрязнений. Например [30], очистка от плесневых загрязнений огнезащищенных хлопковых тканей затруднена из-за удаления вместе с загрязнениями замедлителей горения. Установлено [31], что воспламеняемость тканей зависит во многом от вида волокон, клеевого состава, способа крашения, заключительной отделки, содержания поверхностно-активных веществ, антистатиков и т. п. В процессе введения в материалы дополнительных добавок даже при условии сохранения в нем замедлителей горения может существенно измениться горючесть, если добавки сами являются горючими.

Введение негорючих или трудногораемых добавок нередко приводит к усилению действия основных замедлителей горения. Таких примеров можно привести много. К ним относится получение слоистых материалов [32] и комбинированных тканей [33]. Например, декоративный слоистый материал, который применяют для покрытия стен, полов, потолков, получают из огнестойкого пенополиуретана, помещенного между слоями стекловолокна и декоративной ткани, пропитанных огнезащищенным полиэфиром с примесью алюминиевого порошка. Аблятивный теплозащитный слоистый материал, применяемый для космических аппаратов, состоит из слоев политетрафторэтилена и пропитанной фенолоформальдегидной смолой графитовой ткани. Комбинированные ткани получают из огнезащищенных и неогнезащищенных волокон. Например, для значительного снижения горючести ткани, состоящей из хлопка и полиэфирных волокон, рекомендуется [34, 35] вводить в ткань не менее 35% огнезащищенного волокна. Следовательно, при выборе способа придания огнестойкости материалам необходимо учитывать технологию получения огнестойкого материала, а также вид материала и изделия, получаемого из него, условия его эксплуатации и возможные экстремальные нагрузки, возникающие при эксплуатации изделий. К сожалению, многие факторы, влияющие на пожаробезопасность и огнестойкость материалов и конструкций, не учитываются изготовителями и потребителями материалов, особенно имеющих большой спрос в строительстве и быту.

1.4. ТОКСИЧНОСТЬ ПРОДУКТОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И МАТЕРИАЛОВ С ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТЬЮ

Проблеме токсичности продуктов горения полимерных материалов уделяется большое внимание в СССР и за рубежом. Более десяти лет назад проводились исследования статистических данных по отравлениям в результате пожаров в зданиях и транспортных средствах.

В настоящее время наметился переход на качественно новую ступень, переход к серьезным исследованиям воздействия продуктов неполного сгорания полимерных материалов на животных. Данных по исследованию влияния замедлителей горения на токсичность образующихся при горении газов и дымов явно недостаточно, поэтому влияние замедлителей горения, как отмечают [36], на токсичность не поддается прогнозированию. Испытания в основном проводились [37] для полимерных материалов, содержащих углерод, водород или углерод, водород и кислород или кроме указанных элементов азот, галогены либо серу. В результате проведенных исследований было установлено, что:

1. Пластмассы на основе полиолефинов, полистирола и полиэфиров при полном сгорании образуют CO_2 и H_2O ; выделение CO в этом случае незначительно. Продукты неполного сгорания этих пластмасс содержат значительные количества CO .

2. Азотсодержащие полимерные материалы при полном сгорании образуют газовую смесь, в состав которой входят молекулярный азот и небольшое количество оксидов азота. При неполном сгорании этих материалов образуются цианистый водород, аммиак, соединения, содержащие группы $-\text{C}\equiv\text{N}$.

3. Галогенсодержащие полимерные материалы при полном сгорании разрушаются с образованием галогенводородов; продукты неполного сгорания этих материалов содержат галогенорганические соединения.

4. Серосодержащие полимерные материалы разрушаются при полном сгорании с образованием SO_2 , при неполном сгорании в газовой смеси обнаружены низкомолекулярные серосодержащие соединения.

Такие же продукты образуются при разложении полимерных материалов с замедлителями горения, со-

держажими азот, серу, галогены. Общим для них является увеличение выделения CO при горении. Максимальные концентрации (масс. ч.) газов, образующихся при нагревании и горении [38] на 1 млн. масс. ч. газовой смеси, приведены ниже:

Газы	Концентрация, масс. ч.	Газы	Концентрация, масс. ч.
CO ₂	15 000	HCl	100
CO	1 000	NO ₂	100
NH ₃	2 500	HCN	60
		CH ₃ CNO	50

В зависимости от условий горения состав газовой смеси и содержание в ней отдельных компонентов, выделяемых при горении из материала, меняется. Это зависит от температуры пламени, скорости нагревания, содержания кислорода (потока кислорода) у поверхности материала, наличия материалов — соседей, разлагающихся с выделением горючих или, наоборот, негорючих продуктов, а также наличия замедлителей горения в материале. В табл. 1.5 приведены концентрации компонентов в газовой смеси, образованной при горении порошка полиэтилена, для различных условий воспламенения.

Из приведенных данных следует, что значительное увеличение содержания CO, представляющего по токсичности основную опасность, происходит при небольших скоростях нагревания и отсутствии потока кислорода у горячей поверхности. Содержание выделяющихся токсичных газов зависит от вида материала и температур, при которых происходит его разрушение. Соп-

Таблица 1.5. Продукты горения полиэтилена и условия его воспламенения (предельная температура нагрева — 1000 °С) [39]

Условия воспламенения		Содержание летучих в продуктах разложения, % (масс.)	Содержание компонентов в газовой смеси, % (масс.)		
скорость потока кислорода, см ³ /мин	скорость нагревания, °С/мин		CO ₂	CO	углеводородов
0	5	32,3	15,5	55,0	29,5
40	5	60,7	85,7	9,1	5,2
0	50	33,8	33,5	20,5	46,0

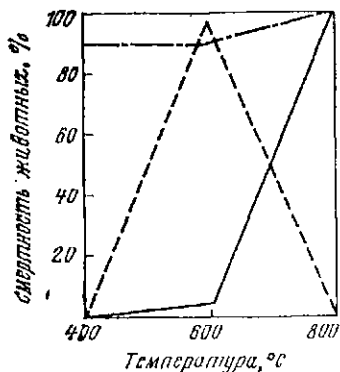


Рис. 1.1. Влияние газов пиролиза листовых материалов на животных: —) — поливинилхлорид; (---) — полиэтилен; (- - -) — полиуретан.

ставлять материалы по токсичности газов и дымов принято по СО-индексу*. Увеличение СО-индекса выше допустимого указывает на возможность смертельного исхода для животных или человека, находящихся в опасной зоне.

Было исследовано [40] влияние газов пиролиза листовых материалов на основе пластифицированного поливинилхлорида, а также полиэтилена, пенополиуретана и фанеры из разных пород дерева на животных. Как выяснилось, смертность животных высока от газов, выделяющихся из полиэтилена при температурах 400—800 °C. Поливинилхлорид представляет опасность для животных при его разрушении в области температур 800 °C, при разложении пенополиуретана и фанеры в области температуры 600 °C образуются смертельно опасные газовые смеси (рис. 1.1).

Состав газовой смеси, выделяющейся при разложении материалов, зависит не только от природы основного материала, но и от наличия в них замедлителей горения, антипирлирующих составов, активных наполнителей, которые используют для снижения горючести материалов. При этом в газовой смеси возможно присутствие продуктов разложения самих замедлителей горения. Например, при использовании для защиты целлюлозных материалов азотсодержащих замедлителей горения в продуктах их неполного сгорания присутствуют органические нитрилы и амины [41].

Необходимо указать на трудности при стандартизации испытаний по определению токсичности газов и дымов, образующихся в процессе горения огнезащитных полимерных материалов, особенно испытаний, при-

* СО-индекс означает пересчитанную на допустимую концентрацию СО допустимых концентраций других токсичных газов или газовой смеси, образующихся при горении полимерных материалов.

ближенных к реальным условиям пожаров. В этой области необходимо проводить оценку токсичности как самих материалов, так и замедлителей горения, антипиррирующих составов и продуктов их термической и термоокислительной деструкции.

1.5. МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ ГОРЕНИЯ И ПРИНЦИПЫ ИХ ПОДБОРА ДЛЯ ОПТИМАЛЬНЫХ РЕЦЕПТУР ОГНЕСТОЙКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рецептуры огнестойких полимерных материалов для изготовления конструкций, применяемых в отдельных отраслях промышленности, можно подбирать по данным, полученным при испытании материалов на горючесть, пожаробезопасность и огнестойкость. Поскольку нет универсального метода испытания или исследования полимерных материалов [2, с. 34], а также метода определения эффективности действия замедлителей горения, их параметры, например пожароопасность, предлагают [7] оценивать по следующим показателям: 1) продолжительность поджигания, 2) скорость распространения пламени, 3) выделение тепла при горении, 4) дымообразование, 5) токсичность продуктов горения, 6) время самостоятельного горения. Для более полной характеристики пожароопасности и огнестойкости материала вводят такие показатели, как: устойчивость материала к действию огня, тепловое излучение самого материала, чувствительность материала к внешнему источнику теплового излучения [5].

Термин «устойчивость материала к действию огня» равноценен огнестойкости. При оценке огнестойкости материалов возникают затруднения из-за отсутствия соответствующих лабораторных методов исследования. Оценивать огнестойкость можно: по изменению прочности, теплопроводности, электрической прочности или другим характеристикам. В настоящее время есть методы оценки изменения прочностных и теплоизоляционных свойств материалов при воздействии на них источника огня [14], но их пока явно недостаточно.

При разработке способа огнезащиты, подборе рецептур огнестойких полимерных материалов, замедлителей горения и антипиррирующих составов необходимо учитывать себестоимость изделий, так как при резком удо-

рождении изделий применение полимерных материалов, особенно в таких областях народного хозяйства, как жилищное строительство, автомобильный и железнодорожный транспорт, судостроение, становится невыгодно.

Подбор замедлителей горения и антипирлирующих составов для множества различных широкоприменяемых полимерных материалов затруднен [2, с. 100], так как разработать типовой рецепт состава, снижающего горючесть и повышающего огнестойкость, не представляется возможным.

В настоящее время выбирают замедлители горения конкретно для каждого материала. Эффективность действия замедлителей горения оценивают эмпирическим путем по факторам, указывающим на снижение горючести материала. К этим факторам относятся:

1. Образование негорючих газов, которые уменьшают содержание горючих компонентов в газовой смеси, а также вероятность контакта кислорода воздуха с нагретой поверхностью материала.

2. Эндотермическое разложение самих веществ, замедляющих горение.

3. Деструкция замедлителя горения с образованием акцепторов свободных радикалов, которые взаимодействуют с продуктами цепных реакций в пламени.

4. Образование прочного кокса или оксидной пленки, или негорючего пенного слоя на поверхности материала, которые уменьшают перенос тепла от пламени к материалу и предотвращают воздействие активных частиц пламени и кислорода воздуха на полимерный материал.

5. Образование высокодисперсных частиц, которые уменьшают распространение пламени изменением направления химических реакций, приводит к образованию менее реакционноспособных радикалов.

Указанные факторы являются результатом процессов, протекающих в зоне пиролиза и поверхностной зоне материала. Таким образом применение замедлителей горения эффективно, если они обеспечивают катализ коксования и способствуют образованию графитоподобных веществ, либо получению на поверхности материала негорючей углеродной пены с закрытыми порами, или возникновению в поверхностных слоях материала

парамагнитных центров, прекращающих цепные реакции распада материала, или частиц, активных молекул, ингибирующих горение материала в предпламенной зоне.

Одним из условий снижения горючести и повышения огнестойкости, как считают авторы работы [42], является снижение содержания водорода и связанного углерода в материале, поскольку согласно общепринятым принципам горение протекает с образованием радикалов $O\cdot$, $HO\cdot$ и $H\cdot$, а затем CO , CO_2 , H_2O . Уменьшение водорода в полимерном материале обусловлено введением гетероциклов, не содержащих углеводородных группировок. За счет этого действительно повышается огнестойкость материала. В то же время при введении обедненных водородом или не содержащих водород группировок $C\equiv C$ или $C\equiv N$ горючесть материала возрастает [43]. Известно [44], что кремнийорганические полимеры горючи, несмотря на то что содержат меньше водорода, а материалы на их основе нередко являются пожаробезопасными. Можно еще привести немало примеров, согласно которым снижение содержания углеводородных групп, не является основным условием снижения горючести материалов и увеличения их огнестойкости.

Вместе с тем авторы работы [42] верно отмечают тенденцию проведения исследований в области термостойких полимерных материалов, которые выдерживают высокие температуры на воздухе (до $800^\circ C$ и выше) с образованием на поверхности прочных коксов.

Отмечено [45], что горючесть полимерного материала, выраженная через кислородные индексы, меняется симбатно с изменением коксового остатка. Для некоторых полимерных материалов обнаружена линейная зависимость кислородных индексов и коксовых остатков, определенных в отсутствие кислорода при $830^\circ C$:

$$100 \text{ к.и} = 17,5 + 0,4 \text{ к.о} \quad (1.1)$$

где к.и — кислородный индекс, мольные доли, а к.о — коксовый остаток, %.

Такие простые зависимости не представляется возможным распространить на многие материалы. В то же время попытки свести действие замедлителей горения только к ингибированию термоокисления не приводят к надежному прогнозированию действия их на работоспособность материала [46]. Задача подбора эффективных замедлителей горения является комплексной, поэтому имеет смысл рассматривать модельные процессы: а) термоокисления, б) каталитические процессы дегидратации, карбонизации и графитации, в) процессы образования радикалов и из них простейших веществ,

г) фазовые переходы, процессы образования твердых растворов с участием замедлителей горения и другие процессы, сопровождающиеся поглощением или выделением тепла, а также особенности процессов, протекающих на поверхности материалов.

Рассмотрение модельных процессов совместно с изучением превращений самих замедлителей горения при различных температурах может послужить хорошим дополнительным материалом при исследовании действия замедлителей горения в полимере или непосредственно в материале. К сожалению, таких комплексных исследований немного, а структурные превращения замедлителей горения при высоких температурах изучены недостаточно, особенно в твердой фазе материалов.

В настоящее время начали исследовать замедлители горения, действующие в основном в зоне пиролиза и поверхностной зоне горения полимерных материалов. К таким замедлителям горения относят соединения фосфора, бора, алюминия, кремния, сурьмы, висмута, меди. Представляет интерес тот факт, что большинство из применяемых замедлителей горения или продуктов их термических превращений при температурах выше 200°C имеет слоистую структуру с расстоянием $\text{Э}\dots\text{O}$, $\text{Э}\dots\text{A}$ или $\text{A}\dots\text{A}$ (здесь Э — один из элементов замедлителя горения, А — обрамляющие атомы у элемента). В отдельных случаях это расстояние близко к межплоскостному расстоянию в графитоподобных веществах, что дает основание предположить вероятность протекания каталитических процессов в присутствии замедлителей горения с образованием прочных плотных углеродных слоев на поверхности материалов, подверженных тепловому или огневому воздействию. Вместе с тем в области температур, при которых существуют подобные структуры, замедлители горения или продукты их разложения отличаются пониженным электросопротивлением и являются парамагнитными. Эти факты указывают на необходимость более подробного изучения замедлителей горения (их термических превращений как индивидуально, так и в полимере или материале и сопутствующих этим превращениям изменений свойств).

Таким образом, при подборе замедлителей горения или антипирюющих составов для различных полимер-

ных материалов необходимо проводить комплексное исследование свойств самих замедлителей горения и антипиреирующих составов с учетом изменения свойств этих материалов в процессе термических превращений данных веществ. Кроме того, необходимо знать поведение полученных огнестойких материалов в процессе эксплуатации, при действии экстремальных тепловых нагрузок или при горении.

ПРЕДЛАГАЕМАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ВЕЩЕСТВ, ЗАМЕДЛЯЮЩИХ ГОРЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Вещества, замедляющие горение материалов, можно классифицировать: 1) по виду веществ, замедляющих горение, 2) по назначению, 3) по механизму действия в материале, 4) по основному действующему элементу или группировке в замедлителе горения или модифицирующем агенте. Классификация веществ, замедляющих горение, приведена ниже.

По виду веществ, замедляющих горение:

1. Замедлители горения (первичные или основные; активаторы или синергисты; вещества, изменяющие физическую картину процессов горения);

2. Смеси замедлителей горения или антипирирующие составы, синергические смеси;

3. Антипирирующие модификаторы.

По назначению:

1. Вещества общего назначения;

2. Вещества, применяемые для отдельных видов материалов (резин, тканей, пенопластов, пластмасс и других материалов);

3. Вещества, используемые для отдельных полимеров или классов полимеров.

По механизму действия:

1. Катализаторы коксования; вещества, способствующие образованию на поверхности материала кокса;

2. Ингибиторы горения (в газовой фазе);

3. Вещества, снижающие температуру поверхности материала.

По основному действующему элементу или группировке:

1. Фосфор-, азот-, галоген-, серо-, бор-, сурьму-кремнийсодержащие соединения.

2. Вещества, содержащие фосфор и галоген, или фосфор и азот, или другие два или более действующих элементов или группировок (комбинированные соединения).

3. Вещества, содержащие аллильные группы, гетероциклы, пероксидные группы и другие группировки, способствующие процессам сшивания, коксования.

4. Вещества, содержащие связанную воду, карбонаты и другие соединения, разрушение которых сопровождается фазовыми переходами (гидроксиды алюминия или других металлов, бораты и карбонаты металлов (щелочноземельных)).

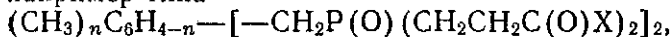
5. Комплексные соединения, оксиды и соли металлов переменной валентности, способствующие коксованию (соединения Fe, Cu, V и др.).

Ниже рассмотрены примеры замедлителей горения, антипирирующих составов и антипирирующих модификаторов.

2.1. ЗАМЕДЛИТЕЛИ ГОРЕНИЯ

Замедлители горения общего назначения относятся к веществам, эффективно снижающим горючесть различных материалов. Однако эффективность их действия в различных материалах во многом зависит от вида материала (табл. 2.1).

Некоторые фосфорсодержащие замедлители горения, например типа



где X соответствует —OH , —NH_2 , $n=1-4$, достаточно эффективны при введении их с полифосфатом аммония в полиолефины (полиэтилен, полипропилен) и в полиэфиры (полиэтилентерeftалат, полибутилентерeftалат): время самостоятельного горения 6—25 с. Как видно из табл. 2.1, эффективность снижения горючести зависит от степени горючести материала. Например, кислородные индексы полифениленоксида и отвержденной эпоксидной композиции соответственно равны 25,5 и 27,5. Введение в эти материалы замедлителя горения I (табл. 2.1) приводит к увеличению кислородных индексов: для полифениленоксида на 17,6%, а для отвержденной эпоксидной композиции на 21,8%. Содержание замедлителей горения в материале оказывает значительное влияние на снижение горючести. Введение в полипропилен 15% замедлителя горения (I) в сочетании с триоксидом сурьмы (5%) приводит к увеличению кислородного индекса от 18 до 22,8, т. е. на 26,6%, од-

Таблица 2.1. Сравнение горючести некоторых полимерных материалов с галогенсодержащими замедлителями горения общего назначения

Замедлитель горения	Материал или полимер	Кислородный индекс
Бромдифениловый эфир (преимущественно тетрабромдифениловый эфир)	Полиамид [48]	5,15*
	Вискозная ткань [49]	20,00*
1,3-бис(2,4,6-трибромфенокси)пропан (I)	Полифениленоксид [50]	30,0;
	10% (I); 16% (I) и 3% Sb_2O_3	33,5
	Отвержденная эпоксидная композиция [51] 12,5% (I) и 5% Sb_2O_3	40,5
	Отвержденная эпоксидная композиция [52] 7,5% (I); 7,5% (I) и 3% Sb_2O_3	33,5 39,8
1,3-бис(трибромхлорфенокси)пропан (II)	Полипропилен [53] 15% (I) и 5% Sb_2O_3	22,8
	Поликарбонат 3% (II) и 1% Sb_2O_3 [54] 5% (II); 5% (II) и 3% Sb_2O_3 [55]	36,5 30,5; 40

* Для данных материалов приводится только время самостоятельного горения t_3 , с.

нако по абсолютной величине кислородный индекс огнезащищенного полипропилена невелик. В свою очередь при введении такого количества триоксида сурьмы и 12,5% замедлителя горения в отвержденную эпоксидную композицию кислородный индекс увеличивается на 47,2%, т. е. от 27,5 до 40,5. Таким образом, более эффективен замедлитель горения (I) в отвержденной эпоксидной композиции, которая из сравниваемых материалов имеет самый высокий начальный кислородный индекс.

В качестве замедлителей горения общего назначения наиболее часто используют гексабромбензол, пентабромтолуол и другие ароматические бромированные и хлорированные соединения, хлорпарафин, хлорированный полиэтилен, поливинилхлорид, поливинилбромид, галогенированные фосфорсодержащие вещества, например, трис(2,3-дибромпропил)фосфат, три(хлорэтил)фосфат, галогенированные полифосфаты, фосфоразотсодержащие вещества типа фосфазенов, амидов фосфорсодержащих кислот, фосфорсодержащие вещества типа

ароматических фосфатов, красного фосфора, оксидов трис(оксиметил)фосфония, тетракис(оксиметил)фосфоний хлорида [2, с. 140]. Эффект снижения горючести определяется не только видом и концентрацией замедлителя горения, но и видом материала. Обычно снизить горючесть термопластов сложнее, чем терморезиновых материалов, что объясняется большей плотностью упаковки молекул в реактопластах, чем в термопластах и особенно эластомерах. Эффективность действия замедлителей горения зависит от вида материала (пластмасса, эластомер, ткань, пенопласт и др.). Для резины, каучуков как замедлители горения используют хлорпарафин, хлор- или бромсодержащие полимеры, бромированные эпоксидные смолы, фосфазены и фосфаты, которые к тому же являются пластификаторами. Для снижения горючести тканей и волокон проводят их обработку растворами аммонийных солей кислот фосфора, смеси фосфониевых соединений с различными аминами, азотсодержащими соединениями. Применяют также фосфазены, фосфорилированные производные целлюлозы, амидофосфонаты и другие азотфосфорсодержащие соединения. Для снижения горючести пенопластов используют галогенированные фосфаты, наполнители, содержащие серу, аммонийполифосфаты, галогенированные углеводороды, бромированные эфиры и соли соответствующих кислот.

Определенную группу замедлителей горения составляют вещества, которые эффективно снижают горючесть только отдельных полимеров, узких рядов или классов полимерных материалов. Это касается особенно целлюлозных материалов, в которых используют фосфор-азотсодержащие замедлители горения и их сочетания, характерные только для этого класса материалов.

Довольно часто замедлители горения выполняют несколько функций в материале. Например, фосфаты в поливинилхлориде играют роль не только замедлителей горения, но и термостабилизаторов, и пластификаторов. Гидроксид алюминия в полимерах является активным наполнителем и в то же время замедляет горение. Для большинства композиционных материалов замедлители горения используются в сочетании с синергистами и стабилизаторами, т. е. входят в антипирлирующие составы.

2.2. АНТИПИРИРУЮЩИЕ СОСТАВЫ, СИНЕРГИСТЫ И СТАБИЛИЗАТОРЫ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ ГОРЕНИЯ

Термин антипирирующий состав близок по значению терминам огнезащитный или огнегасящий состав, а в некоторых случаях синергическая смесь. Эти составы содержат первичные замедлители горения, активаторы или синергисты и стабилизаторы. Число компонентов в антипирирующих составах иногда достигает пяти и более. Например, антипирирующий состав трудновоспламеняемой композиции на основе полибутилентерефталата содержит гексабромбензол, фосфаты, хлорпарафин, оловоорганическое соединение и окислитель, например двуххромовокислый калий [57]. Простые антипирирующие составы содержат обычно основной замедлитель горения и усиливающую его действие добавку другого замедлителя горения (синергиста).

Антипирирующие составы условно делят на составы общего назначения, составы для отдельных видов материалов и составы для отдельных полимеров. Увеличение числа компонентов в составах повышает их селективное действие: они становятся наиболее эффективными только для определенных материалов. Поэтому антипирирующие составы общего назначения обычно содержат не более двух, реже трех замедлителей горения. В табл. 2.2 приведены некоторые составы для определенных материалов или типов материалов.

Стабилизаторы наиболее часто применяют в тех случаях, когда в качестве основных замедлителей горения используют галогенсодержащие соединения. Распространенными стабилизаторами галогенсодержащих замедлителей горения являются стеараты, лаураты кадмия, свинца и другие соли металлов. В некоторых композициях роль стабилизаторов выполняют синергисты основных замедлителей горения, например фосфаты, фосфиты. К синергистам галогенсодержащих замедлителей горения можно отнести фосфорсодержащие соединения, оксиды и другие соединения сурьмы, мышьяка, аллиловые эфиры, бораты цинка и соединения олова. Синергистами фосфорсодержащих замедлителей горения могут быть азот, ванадийсодержащие соединения.

В большинстве случаев антипирирующие составы действуют избирательно на определенные композиции.

Т а б л и ц а 2.2. Некоторые антипирирующие составы для отдельных типов материалов и полимеров [2, с. 141—143; 58—67]

Материал	Замедлитель	Синергист	Стабилизатор
Полиэтилен	Хлорпарафин	Триоксид сурьмы	Уксуснокислый свинец
Пластмассы, резины, каучуки	Галогенированные соединения	То же	Коллоидные соли олова или мышьяка
Резины, каучуки	Бромированные соединения	Пероксид дикумила	Трифенилфосфат
Резины, каучуки	Хлорпарафин	Трикрезилфосфат, гидроксид алюминия	Трикрезилфосфат, гидроксид алюминия
Пенополиуретаны	Хлорпарафин	Триоксид сурьмы, гидроксид алюминия	Триоксид сурьмы, гидроксид алюминия
Полиолефины	Гексабромбензол	Триоксид сурьмы	Соли или оксиды кадмия
Полиэфир	»	Соединения сурьмы	Ароматический фосфит
Полистирол	Бромированный поликарбонат	Триоксид сурьмы	Порошкообразный свинец
Полиуретан	Галогенированные соединения	—	Кремнийсодержащий стабилизатор
Полиуретан	N (тиофенил) замещенные производные полигалоген-5-норборнен-2,3-дикарбоксидимид	Sb_2SO_3 , Sb_2S_3	—
Поливинилхлорид	Хлорпарафин	Трикрезилфосфат, пероксид дикумила	Стеарат свинца, свинцовые белила
Поливинилхлорид	Трибромнеопентилбис (1,3-дихлорпропилфосфат)	—	Стеараты бария, кадмия, цинка
Полибутилтерефталат	Гексабромбензол	$NaSbO_3 \cdot \frac{1}{4}H_2O$	—
Полистирол	Бромированный гексаметилбензол, хлорированный полиэтилен	Триоксид сурьмы	Фосфит свинца

Материал	Замедлитель	Синергист	Стабилизатор
Пенополистирол	Галогенированные углеводороды	Аллиловые эфиры	—
Сополимеры АБС	Хлорированный полиэтилен	Триоксид сурьмы	—
Полиэтилен высокого давления	Хлорпарафин	Триоксид сурьмы	Стеарат кадмия, фталат свинца

Для отдельных композиций приходится изменять состав или соотношение компонентов, чтобы получить сравнительно высокие показатели по огнестойкости. Правда, есть антипирлирующие составы, которые достаточно эффективно действуют в различных полимерных композициях. Например, состав, представляющий собой смесь 1,3-бис(2,4,6-трибромфенокси)пропана и триоксида сурьмы, при введении его в поликарбонат и отвержденную эпоксидную композицию позволяет получить почти одинаковые значения кислородных индексов.

	Поликарбонат [68]	Эпоксидная композиция [51]
Концентрация бромсодержащего компонента, %	12,0	12,5
Концентрация Sb_2O_3	2,0	3,0
Кислородный индекс, %	39,5	40,0

Кислородные индексы этих материалов без замедлителей горения соответственно равны 26 и 27,5. Повышение к. и. при использовании антипирлирующего состава в поликарбонате более значительно, чем при его использовании в эпоксидной отвержденной композиции.

2.3. АНТИПИРЛИРУЮЩИЕ МОДИФИКАТОРЫ

Для многих композиций более эффективным способом снижения их горючести и повышения огнестойкости является модификация материалов или полимерного связующего в композиции. Модификация может происходить за счет: реакций отверждения, полимераналогичных превращений в материалах или изменения компонентов в других реакциях образования полимеров. Вещества, являющиеся исходными компонентами в этих реакциях и способствующие введению в материал

Т а б л и ц а 2.3. Применение антипирирующих модификаторов

Антипирирующий модификатор	Применение
Хлор и бромстирол [70, р. 84, 80] Триаллилцианурат [71] Винилхлорид, винилиденхлорид [72, с. 105, 164] Смеси винилфосфоновой кислоты и моно(β-хлорэтил)винилфосфоната [73]	В сополимерах на основе виниловых мономеров (при сополимеризации)
Галогенсодержащие эфиры акриловой и метакриловой кислот, метакриловые производные амидофосфатов, производные винилфосфонатов, производные бромфенола [74, 75], диаллилфенилфосфонат [76, с. 146]	В полиакрилатах, полиметилметакрилате, полиакрилонитриле и их сополимерах (вводятся в процессе сополимеризации)
Хлорированный трикрезилфосфат [2, с. 144]	В полистироле (в реакции Фриделя-Крафтса)
Бромированные пероксиды [2, с. 144]	Сшивание
Винилхлорид, хлорированный или бромированный стирол	Сополимеризация (в полистироле и его сополимерах)
Триалкил- и диалкилфосфиты	Хлорметилированный полистирол (при фосфорилировании)
Бромсодержащие мономеры [13]	Линейные полиэфиры, эпоксидные смолы (при радиационной прививке)
Тетрабром и тетрахлоргидрохиноны [77]	Линейные полиэфиры, эпоксидные смолы (при конденсации с поликарбонатным олигомером)
2,2-бис[3,5-дибром-4-(2-оксизтоксибензил)пропан] [78]	Линейные полиэфиры, эпоксидные смолы (при сополиконденсации)
Галогениды полиоксестирола [79]	Линейные полиэфиры, эпоксидные смолы (при взаимодействии с эпоксидным олигомером)
Смесь 2,2-бис(п-оксифенил)1,1-дихлорэтилена с бромированным дифенилолпропаном [80]	То же
Хлорэндиковая кислота, хлорэндиковый ангидрид [2, с. 145]	»

Антипирлирующий модификатор	Применение
Олигомерные фосфаты, фосфонаты с метакрильными группами, диаллилфенилфосфонат, галогенсодержащие фосфакрилаты, галоген-, фосфор- и фосфоргалогенсодержащие сшивающие агенты, фосфор и галогенсодержащие ненасыщенные олигомеры [81, р. 123—139; 2, с. 145]	Сшитые полиэферы (при сополимеризации)
Диаллилхлоридат [82], триэтилфосфит, диалкилфосфит [83]	Полимераналогичные превращения в сшитых полиэферах
Фосфорсодержащие изоцианаты, полиизоцианаты, с высоким содержанием изоцианатных групп, олигомерные галоген и фосфорсодержащие полиолы, галогенированные фенолы или диолы, полифосфиты полиэтиленгликоля [2, с. 145; 70, р. 81; 81, р. 123—139; 84]	Полимераналогичные превращения в полиуретанах
Галогенангидриды фосфоновых и фосфорных кислот, производные имидазола [2, с. 146; 85, с. 301—303]	Полиамиды (при сополиконденсации)
Полифосфаты [81, р. 123—139]	Полиуретаны (при полимераналогичных превращениях)

фрагментов, которые снижают его горючесть, называют активными замедлителями горения, активными антипиренами или антипирлирующими модификаторами [69, 2, с. 111]. Обычно антипирлирующие модификаторы представляют собой реакционноспособные соединения, например галоидангидриды, ангидриды и эфиры кислот, содержащие галоген или фосфор или тот и другой элемент вместе, гидроксильные производные галогенированных или фосфор-, фосфоргалоген-, фосфоразотсодержащих соединений, ненасыщенные соединения, содержащие указанные выше элементы, олигомерные и полимерные соединения с активными группировками.

Многие из антипирлирующих модификаторов используются в реакциях полимераналогичных превращений, сополимеризации, сополиконденсации (табл. 2.3).

Подробнее свойства и применение замедлителей горения, антипирлирующих составов и антипирлирующих модификаторов будут рассмотрены в следующих главах.

МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ ГОРЕНИЯ

Эффективность действия замедлителей горения оценить трудно, поскольку в лабораторных условиях невозможно провести испытания, моделирующие реальные условия пожара, или определить огнестойкость данного материала в конструкции. Еще большие трудности возникают при интерпретации данных, полученных при проведении полунатурных испытаний, приближенных к условиям пожара, так как от испытания к испытанию довольно сложно с достаточной точностью воспроизвести первоначальные условия его проведения, а следовательно и установить характер (механизм) действия замедлителей горения в материале, а также причины снижения горючести материала в зависимости от формы и размера изделия, вида материала и его расположения в изделии, условий воспламенения (вид источника, влажность и состав воздуха и т. д.). При испытании на полигоне трудно оценить, какой из замедлителей горения лучше, так как даже в лаборатории не всегда в достаточной степени удастся выдержать температурные условия. Этим объясняют [86] плохую корреляцию различных лабораторных методов оценки горючести полимеров и полимерных материалов. Эффективность действия замедлителей горения в настоящее время оценивают путем сопоставления данных, полученных при определении горючести, огнестойкости и пожароопасности различных материалов, в состав которых входят замедлители горения.

Методы определения горючести данных материалов можно разделить на четыре группы: 1) кинетические (по скорости горения, скорости распространения пламени), 2) тепловые (по теплотам сгорания, показателям горючести), 3) температурные (по температурам воспламенения, самовоспламенения), 4) концентрационные (по содержанию необходимого для горения окислителя и горючего вещества, по кислородным индексам и другим показателям). При определении пожароопас-

ности материалов необходимы более подробные данные. В связи с этим предложено [70, р. 25—26] следующее деление методов исследования материалов:

1. Методы определения воспламеняемости (определение температур воспламенения, самовоспламенения, кислородных индексов, индексов воспламенения, температур вспышки и др.).

2. Методы определения скоростей горения (горючести материала с поверхности, скорости распространения пламени и др.).

3. Методы определения выделяющегося при горении тепла (калориметрические методы).

4. Методы определения дымообразования.

5. Методы определения количества и состава выделяющихся газов и токсичности газов и паров.

6. Методы определения пределов огнестойкости (лабораторные, полунатурные испытания на полигонах).

Последняя группа методов применяется для испытаний конструкций или конструктивных элементов на основе исследуемых материалов, используемых в различных отраслях народного хозяйства (строительстве, транспорте, электротехнической промышленности, самолетостроении и др.). В работе [14] показана принципиальная возможность определения огнестойкости материалов в лабораторных условиях. Однако огнестойкость и горючесть материалов можно определить не только с помощью перечисленных методов. В последние годы в значительной степени изучены структура и состав обугленных остатков материалов после горения, а также получены данные по изменению поверхностных слоев материала, подверженных тепловому удару или воздействию пламени. Поэтому к приведенным шести группам методов исследования пожароопасности материалов можно добавить и последнюю (седьмую). Если при испытании по первым шести группам методов можно косвенно судить о действии замедлителей горения, то при проведении исследований поверхности материалов, подверженных действию огня, появляется возможность оценить действие замедлителей горения в твердой фазе материалов, в зонах пиролиза, поверхностной зоне, т. е. выяснить механизм действия замедлителей горения в материале.

В настоящее время наметилось несколько направлений в исследовании пожароопасности материалов и действия замедлителей горения в них: 1. Стандартизация и унификация лабораторных методов испытаний и исследований материалов и замедлителей горения материалов. 2. Расширение методов лабораторных и полунатурных испытаний, приближенных к реальным условиям пожара. 3. Разработка новых лабораторных методов определения огнестойкости материалов. 4. Определение эффективности действия замедлителей горения в модельных условиях.

Последнее направление, по мнению многих, является наиболее интересным, так как в контролируемых условиях позволяет провести по количественным параметрам сравнительную оценку действия замедлителей горения.

Однако при разработке конкретных рецептур полимерных материалов полученные результаты следует использовать с осторожностью. Для выдачи рекомендаций по составлению рецептур огнестойких материалов необходимо проведение всего комплекса лабораторных методов испытаний и исследований замедлителей горения, модельных систем и огнезащищенных материалов. Заключительным этапом этого комплекса испытаний является проведение полигонных или полунатурных испытаний конструкций или изделий из огнезащищенных материалов.

Однако из-за затруднений по соблюдению всех условий от испытания к испытанию эффективность замедлителей горения на последнем этапе оценить практически невозможно. Методы испытаний конструкций подробно изложены в книгах Монахова [87], Демидова и Саушева [88] и др. Поэтому ниже будут рассмотрены в основном лабораторные методы исследований замедлителей горения и испытаний огнезащищенных материалов.

В последнее время произведено ужесточение требований к характеристикам пожароопасности материалов. В свою очередь, повышение требований приводит к необходимости уточнить условия проведения испытаний воспламеняемости, горючести и огнестойкости материалов, разработки новых стандартных методов оценки горючести материалов [90].

3.1. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТИ МАТЕРИАЛОВ

К группе методов определения воспламеняемости материалов относят методы определения кислородных индексов, температур воспламенения, вспышки и самовоспламенения. В таблице 3.1 приведены некоторые методы определения воспламеняемости материалов. Эффективность действия замедлителей горения оценивают по показателям, полученным при испытании отдельного полимерного материала с одинаковым содержанием различных замедлителей горения или по концентрации замедлителей горения в материале, достаточной для появления у материала свойства самозатухаемости.

Сущность методов определения воспламеняемости материалов сводится в основном к определению времени воспламенения или температуры воспламенения выделяющихся при разрушении материалов газов.

Одним из методов определения воспламеняемости материалов является измерение кислородных индексов и предельных кислородных индексов. Измерение кислородных индексов проводят: 1) при постоянной температуре, 2) при повышении температуры; поджигание осуществляется сверху образца. Предельные кислородные индексы определяют при поджигании материала снизу. На рис. 3.1 приведена схема аппаратного оформления метода определения кислородных индексов по ГОСТ 21793—76. Образец закрепляют вертикально в середине кварцевой трубы так, чтобы его верхний срез находился от верхнего среза трубы на расстоянии 0,1 м. Первое поджигание образца проводят на воздухе. Если образец горит, то испы-

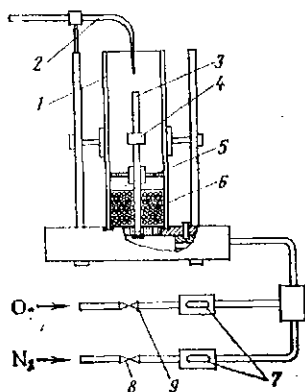


Рис. 3.1. Прибор для определения кислородных индексов:

1 — кварцевая труба ($d=7,5$ см, $l=45,0$ см);
2 — горелка для поджигания ($l=0,6$ — $2,5$ см, $d=0,25$ см); 3 — образец; 4 — держатель образца с зажимом; 5 — проволоочная сетка; 6 — стеклянные шарики ($d=0,3$ — $0,5$ см), насыпанные на дно трубы для равномерного распределения газовой смеси; 7 — ретометры; 8, 9 — игольчатые клапаны тонкой и грубой регулировки.

тание начинают при 18%-ном содержании кислорода в кислород-азотной смеси, а если нет, то при 25%-ном. Концентрацию кислорода в смеси изменяют до минимальной, при которой сгорает 50 см образца или образец горит в течение 3 мин. Кислородный индекс (к.и.) рассчитывают по формуле

$$\text{к.и.} = \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{к}} + V_{\text{а}}} \cdot 100$$

где $V_{\text{к}}$ — скорость подачи кислорода; $V_{\text{а}}$ — скорость подачи азота.

Значение кислородных индексов зависит от условий проведения измерений. С повышением температуры окружающей среды кислородный индекс обычно уменьшается.

Существует [92, 93] взаимосвязь кислородных индексов с расположением образцов и их массой. При этом установлена параболическая зависимость кислородных индексов от массы образцов. При испытании материалов, разлагающихся с образованием негорючих газов, было обнаружено [94] влияние на кислородные индексы содержания замедлителей горения и плотности дыма.

Делаются попытки найти взаимосвязь между кислородными индексами и температурами самовоспламенения [95, 96] на основании того, что воспламенение зависит от условий его проведения. Методы определения кислородных индексов иногда применяют для характеристики воспламенения материалов, используемых в различных отраслях народного хозяйства. При определении кислородных индексов учитывают назначение и вид материала. Например, при определении кислородных индексов для пленочных материалов образец размером 5×15 см поджигают вертикально. Кислородные индексы оценивают по минимальной концентрации кислорода в кислород-азотной смеси, при условии, что образец сгорает до половины своей длины [97]. Приборы определения кислородных индексов материалов, используемых в строительстве, судостроении, резинотехнической, кабельной промышленности, электротехнике, радиоэлектронике описаны в работах [98—100]. Авторами работы [96] предложены индексы воспламенения, ко-

Таблица 3.1. Некоторые методы определения воспламеняемости материалов

Метод	ГОСТ или стандарт, оборудование	Форма, размер образцов	Расположение образца, тип воспламенения	Параметр оценки воспламеняемости
Определение температуры воспламенения	Методика ВНИИПО [17]. Цилиндрическая печь с камерой диаметром 10 см, высотой 28 см	Цилиндрические; диаметр 3,5 см, высота 5 см	Образцы помещены в печь; электрический нагрев	Температура, ниже которой образец не воспламеняется
Определение температуры самовоспламенения и температуры вспышки	Цилиндрическая печь с камерой длиной 22 см, диаметром 7,6 см ASTM D 1929 [81, р. 6]	Цилиндрические; диаметр 2,5 см, высота 2,5 см	То же	Температура воспламенения, минимальная температура самовоспламенения и температура вспышки
Определение температуры самовоспламенения (для плавящихся материалов)	Методика ВНИИПО [17]. Метод «капли в конической колбе»	Капли: расплава	Образцы помещены в обогреваемую колбу; электрический нагрев	Минимальная температура самовоспламенения
Определение сопротивления воспламенению	ASTM E 136 [81, р. 6]	Образцы размером 3,8×3,8×5,1 см	Образцы помещены в печь; нагрев до 750 °С	Температура образца не должна превышать температуру печи

Определение легкости воспламенения	UNI [81, p. 5] Печь с электрическим поджиганием газов	Цилиндрические, диаметр 3 см	Образцы помещены в печь; нагрев до 300 °C	Температура воспламенения
	Швейцарские правила [91, с. 6]	Порошок 1 см ³	Образцы помещены на металлическую сетку Нагрев материала производится снизу, поджигание газов сверху	Промежуток времени между началом поджигания и воспламенением
Определение кислородных индексов	ГОСТ 21793—76, кварцевая труба диаметром 7,5 см и высотой 45 см	Образцы (8—12)×1×0,4 см	Образцы закреплены вертикально; поджигание сверху, скорость смеси 4±1 см/с	Минимальное содержание кислорода, при котором образец горит
	Метод Фенимора — Мартина [81, p. 7] Труба диаметром 8,4 см, длиной 60 см	Образцы длиной 8 см	Образцы крепят вертикально, поджигание сверху, скорость смеси 3—12 см/с	То же
	ASTMD 2863 [81, p. 6]	Образцы длиной более 8 см	Крепят вертикально, поджигание сверху	То же

торые пропорциональны кислородным индексам, определенным по ASTM D 2863.

На основании полученных результатов испытаний делают выводы о воспламеняемости материалов. Считают, что материалы, у которых кислородный индекс выше 0,27—0,28, можно отнести к трудновоспламеняемым, а материалы с кислородным индексом более 0,4—0,5 к трудносгораемым [2, с. 47]. Интересно отметить при этом, что температуры вспышки таких материалов превышают 400°C, а температура самовоспламенения — 570°C.

3.2. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ И СКОРОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ

Горение принято характеризовать значениями линейных и массовых скоростей выгорания полимерных материалов. Линейная скорость выгорания соответствует изменению длины обугливания материала в единицу времени (м/с), а массовая — уменьшению массы материала с поверхности в единицу времени [кг/(м²·с)]. Обычно материалы сравнивают по приведенным массовым скоростям $v = (v'_m \cdot F) / F_{\Pi}$ (здесь $v'_m = v_o \cdot d$ — массовая скорость; v_o — линейная скорость, d — плотность материала; F — площадь поверхности горения, F_{Π} — площадь пожара). К сожалению, такие показатели практически не используются разработчиками материалов. Возможно, это объясняется тем, что данным показателями, например массовой скоростью [8] нельзя воспользоваться без указания состава материалов и условия их испытаний. При сопоставлении приведенных массовых скоростей с кислородными индексами не обнаруживается линейной зависимости, хотя уменьшение массовой скорости (табл. 3.2) происходит антибатно кислородным индексам.

Поэтому при лабораторных исследованиях трудносгораемых материалов и замедлителей горения определяют время самостоятельного горения материала, или промежуток времени, в течение которого воспламеняется материал, потери массы, длину обугливания материала за определенное время его горения. Эти методы просты в оформлении и относятся к экспресс-методам. В табл. 3.3 приведены условия проведения некоторых методов [81, с. 4—6].

Таблица 3.2. Приведенные массовые скорости выгорания некоторых материалов [63]

Полимерный материал	Приведенная массовая скорость кг/(м ² ·с)	Полимерный материал	Приведенная массовая скорость, кг/(м ² ·с)
Древесина	14,0 (к. и = 0,16—0,19)	Каучук натуральный	13,3
Оргстекло	14,3 (к. и = 0,17)	Каучук синтетический	8,3
Полистирол	14,3 (к. и = 0,18)	Штапельное волокно	6,7
Резиновые технические изделия	11,2	Фенопласты	5,8 (к. и = 0,28)
Карболит	6,3		

Используя результаты испытаний образцов по указанным методам, можно составить сравнительные таблицы по горючести материалов в зависимости от применяемых замедлителей горения.

Однако составление таких таблиц осложняется вследствие изменения эффективности действия замедлителей горения или их смесей в различных материалах. Поэтому есть объективные трудности с выводом количественных оценок эффективности замедлителей горения. Оценить количественно можно лишь те параметры, на которые влияют замедлители горения, т. е. потери массы, длину обугливания материала или уменьшение длины материала. По измеряемым параметрам есть сходство в методах оценки горючести материалов и определения коксовых чисел или жаростойкости материалов. Например, коксовое число означает количество остатка, получаемого при разложении материала в контролируемых условиях двумя способами или в закрытом тигле без доступа воздуха при 850 °С в течение 3,5 мин [101], или в вакууме (инертной атмосфере) при 950 °С в течение 7—10 мин [102]. Жаростойкость материала [103] определяют в условиях, идентичных определению горючести по ASTM D 757 [81, р. 4]. Рассчитывают жаростойкость материала по формуле:

$$N = \lg \left[\frac{10^6}{G l} \right]$$

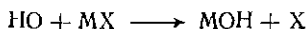
где G — среднеарифметическое значение потери массы, мг; l — среднеарифметическое уменьшение длины, см.

Таблица 3.3. Некоторые методы определения скорости горения

Наименование метода	ГОСТ или стандарт	Размер образцов, см	Расположение образца; тип воспламенения	Параметр оценки скорости горения
Метод «огневой трубы»	ГОСТ 17088—71	15×4,5×1—0,1 (листовые, плиточные, пленочные)	Вертикальное; поджигание снизу газовой горелкой	Потери массы не более 20%, время самостоятельного горения не более 1 мин
Метод «распространения пламени»	ГОСТ 17088—71	30×4×1—0,1 (листовые, плиточные, пленочные); 30×4×1 (корзинки для сыпучих материалов)	Горизонтальное; поджигание с нижнего угла торца образца	Распространение пламени на шести образцах меньше длины каждого образца
Определение стойкости к действию пламени	ГОСТ 21207—75 (в камере объемом 1 м ³)	8×(1—1,5)×(0,3—0,5)	Горизонтальное; поджигание с угла торца образца под углом 45°	Продолжительность горения
Определение стойкости к действию накала	ГОСТ 10456—69 Слитковый стержень, нагретый до 950 °С	12×1×0,4 (десять образцов)	Горизонтальное; образец прижимают вплотную к стержню	Потери массы и длина обуглившейся части

Метод керамической трубы (определение горючести покрытий)	ГОСТ 16363—76	15×6×3 (шесть образцов из сосны окрашивают составом)	Вертикальное; поджигание снизу, продолжительность действия горелки 2 мин	Потери массы, температура отходящих газов и время, за которое происходит изменение температуры при горении образца
Определение горючести полоски бумаги	ASTM D 777 TAPPI—261	200×50	Вертикальное; поджигание снизу	Длина обугливающейся части образца
Определение горючести ткани	ASTM D 626	300×5	Вертикальное расположение, воспламенение снизу	То же
Определение горючести пенопластов	ASTM D 1692	15×5×2,5	Горизонтальное, воспламенение с торца образца	Скорость горения материала, время самостоятельного горения
Определение горючести пластмасс	ASTM D 568	40×2,5	Вертикальное; продолжительность воспламенения 15 с	Время самостоятельного горения

Эффективность действия замедлителей горения в газовой фазе или точнее продуктов их распада (ингибиторов горения) оценивают [104, 105] по изменению скорости горения газообразных топлив в смеси с окислителем (воздухом или кислородом) или по изменению констант скоростей, энергий активации или энтальпии модельных реакций. Наиболее часто для галогенсодержащих ингибиторов горения за модельную принимают:



где М — Н или другой фрагмент; X — галоген или фрагмент замедлителя горения.

Если М является Н, а X — Cl, то константа скорости k равна $2,5 \times 10^{-10}$ л/г·с [104]. В случае, когда в модельной реакции участвуют Н и Br, то $k = 5,8 \times 10^{-7}$ л/г·с. Следовательно, бромсодержащие замедлители горения должны быть более эффективны в типичных реакциях, чем хлорсодержащие, что подтверждается при испытании бромсодержащих и хлорсодержащих полимерных материалов.

На основании данных [104] о изменении скорости горения топливовоздушных смесей, содержащих замедлитель горения, был получен критерий оценки их эффективности Φ_v :

$$\Phi_v = \frac{[\text{O}_2] \delta V}{[I] V_0}$$

где $[\text{O}_2]$ — начальная концентрация кислорода; δV — изменение скорости горения под действием ингибитора горения; $[I]$ — начальная концентрация ингибитора горения; V_0 — скорость горения в отсутствие ингибитора горения.

Этот критерий зависит от типа применяемого горючего. Например, хлороксид фосфора, как ингибитор горения, действует более эффективно в гексанвоздушной смеси ($\Phi_v = 31,0$), чем в водородвоздушной ($\Phi_v = 7,2$). По этому критерию можно с определенной степенью точности судить о эффективности действия некоторых ингибиторов горения. Например, PBr_3 ($\Phi_v = 39$) более эффективен, чем SbCl_3 ($\Phi_v = 26$) и POCl_3 ($\Phi_v = 31$).

Полученные закономерности тем не менее нельзя применять без соответствующих ограничений для оцен-

ки замедлителей горения в полимерах и материалах, поскольку взаимодействие замедлителей горения в материале не исчерпывается одной реакцией или взаимодействием только с одним индивидуальным веществом.

Кроме того, большинство замедлителей горения проявляет свое действие не только в газовой фазе, но и в материале (в зоне пиролиза, поверхностной зоне). Была предпринята попытка разработать количественный метод определения горючести материала по скорости распространения пламени на его поверхности [106]. Предположили, что тепловой поток из газовой фазы к поверхности материала полностью поглощается твердой фазой. При этом были выведены два уравнения для скорости горения термически тонких слоев V_T и термически плотных слоев V_{II} , в которые входят теплота сгорания ($\Delta H_{сг}$) и температура поверхности (T_s). Эти величины представляют собой характеристические параметры, описывающие горючесть материала. Однако скорости горения V_T и V_{II} не отражают в достаточной степени эффективность действия замедлителей горения материалов, так как изменение скорости горения или затухания материала еще не говорит об изменении основных эксплуатационных характеристик, а также о выделении токсичных газов и паров. Однако такие сравнительные данные в сочетании с данными по воспламеняемости, калориметрии, огнестойкости полезны для оценки эффективности замедлителей горения в исследуемых материалах. Модельные реакции и эксперименты позволяют оценить вклад замедлителей горения в том или ином процессе. В настоящее время методы определения скорости горения, горючести полимерных материалов модифицируются. Аппаратурное оформление методов совершенствуется, но принцип измерения параметров остается прежним: скорость определяется по длине обугливания образца или по потере массы сгоревшего вещества в единицу времени, или по времени самостоятельного горения, или по увеличению температуры на тыльной стороне образца. Например, в методе, предложенном в работе [107], горючесть оценивается по степени разрушения материала, по температуре продуктов его сгорания, по потере массы и времени самостоятельного горения.

3.3. КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Эффективность действия замедлителей горения оценивают по изменению теплоты сгорания или относительных параметров, зависящих от теплоты сгорания. Действительно при изменении состава и структуры материала за счет введения добавок или вследствие модификации материала изменяется теплота сгорания и другие его энергетические параметры. Согласно ГОСТ 17088—71 горючесть пластмасс предложено оценивать по показателю горючести K , который определяют по формуле:

$$K = Q_{\text{в}}/Q_{\text{н}}$$

где $Q_{\text{в}} = Q_{\text{общ}} - Q_{\text{н}}$ — количество тепла, выделяемого образцом при горении, $Q_{\text{общ}} = a(t_{\text{м}} - t_{\text{н}})$, a — постоянная калориметра, $t_{\text{м}}$ — максимальная температура воды во внутренней рубашке калориметра после сжигания материала, определяется как среднеарифметическое результатов, полученных при испытании 10 образцов, $t_{\text{н}}$ — температура воды перед испытанием; $Q_{\text{н}} = q_1 + q_2$ — количество тепла, необходимое для поджигания и поддержания в течение действия импульса устойчивого горения; q_1 — тепло, выделяемое электронагревателем в условиях опыта в течение 1—10 мин; q_2 — тепло от сгорания топлива, например пропана, подаваемого в огневую камеру для поджигания образца (при расчете учитывается калорийность, расход и продолжительность подачи газа).

В зависимости от степени горючести материалы подразделяют на негорючие ($K < 0,1$), трудногорючие ($0,1 < K < 0,5$), горючие трудновоспламеняемые ($0,5 < K < 2,1$), горючие легковоспламеняемые ($K > 2,1$).

Показатели горючести определяют на калориметрической установке, основным узлом которой является адиабатический калориметр.

Обычно испытанию подвергают десять образцов размером $7,5 \times 3,5 \times 0,1$ — $1,0$ см для листовых и $8,0 \times 4,5 \times 0,1$ см пленочных.

Для порошков используют проволочные корзинки размером $7,5 \times 3,5 \times 1,0$ см. Полученные показатели горючести могут изменяться в зависимости от метода снижения горючести и введенных в материал замедлителей горения. При сравнении данных показателей для одного вида материала с различными замедлителями горения можно оценить действие добавок по K .

Для оценки горючести материалов предложено пользоваться методом «энтальпии горючести» [87, с. 50—53]. Согласно этому методу, для горючего вещества

$(\Delta H_r^\circ - \Delta H_f^\circ) < 0$, а для негорючего $(\Delta H_r^\circ - \Delta H_f^\circ) > 0$ (здесь ΔH_r° — энтальпия горючести, приведенная к стандартным условиям сгорания вещества при полном его сгорании, ΔH_f° — стандартная теплота образования продуктов горения из простых веществ).

Известно [45] соотношение между теплотой сгорания $\Delta H_{сг}$ и стехиометрическим количеством кислорода $\Delta(O_2)$, необходимого для полного сгорания полимера. С помощью этого соотношения можно оценить влияние инкрементов структуры материала на его горючесть.

$$\Delta H_{сг} \approx 104\Delta(O_2)/M_{зв} \quad (3.1)$$

где $M_{зв}$ — молекулярная масса звена.

Фрагменты структуры, в частности среднюю связь в полимере, можно характеризовать средней энергией диссоциации $\bar{D}_{св}$ или энергоемкостью $q = \Delta H_{сг}/l$ (здесь l — число связей в звене полимера) [2, с. 49].

Среднюю энергию диссоциации $\bar{D}_{св}$ определяют по уравнению

$$\bar{D}_{св} = q - \sum \Delta H'_{обп}/l \quad (3.2)$$

где $\Delta H'_{обп}$ — стандартная теплота образования продуктов полного окисления (например, при разложении полистирола и полипропилена образуются CO_2 и H_2O).

В табл. 3.4 приведены кислородные индексы, $\bar{D}_{св}$ и $\Delta H_{сг}$ для различных материалов. По данным табл. 3.4 можно сделать вывод, что кислородные индексы антибатно меняются с изменением значения $\bar{D}_{св}$. Интересно

Таблица 3.4. Значения кислородных индексов к.и, средних энергий диссоциации $\bar{D}_{св}$ и теплот сгорания $\Delta H_{сг}$ для некоторых полимеров

Полимер	к. и. %	$\bar{D}_{св}$, кДж/моль	$\Delta H_{сг}$, МДж/кг
Полиметилметакрилат	17,3	+16,0	26,7
Полиэтилен	17,4	+12,0	47,1
Полистирол	18,3	+10,1	41,7
Полиэтилентерефталат	22,8	+8,8	22,5
Поливинилхлорид	47,0	-0,3	18,4
Поливинилиденхлорид	60,0	-1,0	10,5
Политетрафторэтилен	95,0	-52,6	4,2

отметить, что знак величины $\bar{D}_{св}$ меняется с переходом от горючих полимеров к трудносгораемым. В ряде работ связывают теплоты сгорания с кислородными индексами. Например [45], для полимеров с отношениями атомов $H/C > 0,8$ и $O/C < 0,16$ найдена довольно простая зависимость: $k.и = 1,9/\Delta H_{сг}$ (формула Джонсона). При оценке эффективности смеси замедлителей горения, содержащих хлор и сурьму, в это уравнение были внесены [95] изменения

$$k.и = \frac{1,9}{\Delta H_{сг} - \Delta H_0}$$

где ΔH_0 — энтальпия взаимодействия KCl с Sb_2O_3 и испарения продуктов взаимодействия.

Ранее отмечалось, что кислородные индексы могут быть связаны простыми зависимостями с количеством остатка пиролиза или коксового остатка (см. с. 27). Следовательно между теплотой сгорания полимера и количеством коксового остатка также можно установить определенную зависимость [108]:

$$\Delta = \Delta H_{сг.п}^0 - R\Delta H_{сг.к.о}^0$$

или

$$\Delta = \Delta H_{пир.п}^0 + L\Delta H_{сг.г}^0$$

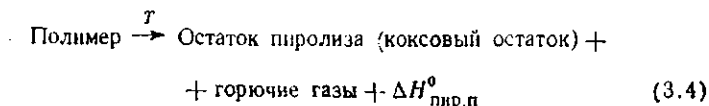
где Δ — тепло, выделяющееся при горении коксующихся полимеров и материалов на воздухе; $\Delta H_{сг.п}^0$; $\Delta H_{сг.к.о}^0$; $\Delta H_{сг.г}^0$ — удельные теплоты сгорания соответственно полимера, коксового остатка после пиролиза, горючих газов, образовавшихся при пиролизе; R — масса коксового остатка; L — масса горючих газов; $\Delta H_{пир.п}^0$ — удельная теплота пиролиза полимера.

Приведенные выше формулы выведены на основании анализа следующих формальных уравнений реакций:

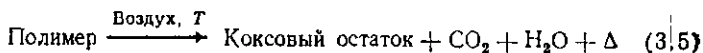
1. Сжигание полимера в калориметрической бомбе:



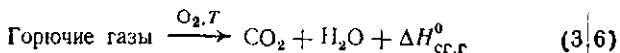
2. Разложение полимера в пиролитической ячейке:



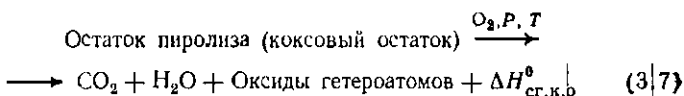
3. Сжигание полимера на воздухе:



4. Сжигание в кислороде горючих газов, образующихся при разложении полимера в пиролитической ячейке:



5. Сжигание коксового остатка (остатка пиролиза) в калориметрической бомбе:



В ряде случаев при разложении полимера на воздухе образуется коксовый остаток, близкий к остатку пиролиза. Зная теплоты $\Delta H_{\text{сг.г}}$ и $\Delta H_{\text{сг.к.о}}$ или $\Delta H_{\text{пир.л}}$ и $\Delta H_{\text{сг.г}}$ по закону Гесса можно определить Δ . Уменьшение значения Δ свидетельствует о снижении горючести материала. Таким образом можно заключить, что Δ является показателем горючести быстрококсуемых полимеров и материалов на воздухе.

Параметр Δ применим для оценки эффективности замедлителей горения, действующих в зоне пиролиза и поверхностной зоне горения полимерного материала. Теплоты сгорания определяют в адиабатических калориметрах. Измерения проводят в кислородных бомбах под давлением около 3 МПа. Пиролиз осуществляют в установках, основные из которых описаны в литературе [109]. Коксовый остаток можно определить по методикам, приведенным в работах [101, 102]. Количество выделяющихся при пиролизе газов определяют с помощью волюмометров, а состав газовой смеси — хроматографически. С помощью энергетических характеристик полимерных материалов, содержащих замедлители горения, можно с достаточной точностью (при учете погрешностей эксперимента) определить эффективность действия этих добавок. Однако при определении показателей горючести возможно нарушение теплового обмена вследствие образования при испытании большого количества сажи и дыма, которые и обуславливают значительные изменения температуры отходящих газов,

а также отклонение показателей горючести для одного и того же материала от испытания к испытанию.

При определении ΔH_{cr} необходимо учитывать тепло, выделяющееся при взаимодействии продуктов, образующихся при сжигании материалов, особенно теплоты реакций взаимодействия продуктов сгорания с добавками, введенными в материал.

3.4. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДЫМООБРАЗОВАНИЯ

Дымообразование сопутствует горению материала. По цвету пламени, цвету и плотности дыма можно качественно определить: 1) полноту сгорания материала, например, черный дым свидетельствует о неполном сгорании материала или сажеобразовании; 2) содержит ли материал замедлители горения и какие (плотный белый дым характерен для материалов с фосфорсодержащими замедлителями горения, зеленоватый ореол пламени указывает на присутствие в материале хлора). Обильное дымообразование обычно приводит к уменьшению скорости горения и затуханию материала. Вместе с тем дымообразование нежелательно для ряда материалов и конструкций, используемых в транспорте и строительстве, поскольку образование дыма сопровождается выделением токсичных продуктов неполного сгорания и затрудняет противопожарные работы. Изучение дымообразования связано с исследованиями токсичности продуктов неполного сгорания.

По данным НАСА [7] из 39 полимерных материалов, которые находят или могут найти применение в гражданской авиации, только 12 образуют незначительное количество дыма и удовлетворяют по этому параметру требованиям пожаробезопасности, 13 материалов дают неудовлетворительные показатели, а 14 из них нуждаются в дополнительных исследованиях. К сожалению, 10 из 12 полимерных материалов, удовлетворяющих требованиям по дымообразованию, не удовлетворяют требованиям по другим параметрам. В результате такого отбора в авиации можно использовать с определенной степенью надежности только материалы на основе полиимидов и силоксановые стеклопластики.

Для оценки дымообразования используют механические и оптические методы. Механические методы заключаются в определении массы твердых частиц или жидких капель, оседающих на фильтре.

Таблица 3.5. Некоторые методы определения дымообразования [81, р. 4]

Метод	ГОСТ или стандарт	Размеры образца, см	Расположение образца; условия поджигания	Параметр оценки дымообразования
Определение дымообразования	—	2,5×2,5×2,5	Горизонтальное; поджигание снизу	Плотность дыма, скорость дымообразования
Туннельное испытание	ASTM E-84	762×51×51	Горизонтальное; поджигание снизу	Распространение пламени, плотность дыма, выделение тепла
Излучательная панель	ASTM E-162	15×45	Панель, нагретая до 670 °С, устанавливается под углом 60° к образцу	Распространение пламени, плотность дыма
Дымовая камера XP-2	—	2,5×2,5×0,6 или 5×5×5	Горизонтальное; поджигание снизу	Плотность дыма, скорость дымообразования

Чаще для определения дымообразования используют оптические методы. Основными параметрами, характеризующими дымообразование, являются время затемнения в камере (θ) и оптическая плотность (D). По этим параметрам оценивают плотность дыма и скорость дымообразования. В табл. 3.5 приведены некоторые методы определения дымообразования.

Количество выделяющегося дыма для некоторых методов определяют параллельно оценке скорости горения или распространения пламени, например, в методах *ASTM E-84* и *ASTM E-162*.

Плотность дыма и скорость дымообразования определяют в дымовой камере (рис. 3.2). Камера снабжена фотоэлементами. Процесс контролируют по времени θ от начала поджигания полимерного материала до 70%-ного затемнения в камере. В результате была найдена зависимость [110] θ от температуры T начала разложения материала, определенной по термограммам: $\theta = aT + b$, где a , b — параметры, зависящие от условий проведения

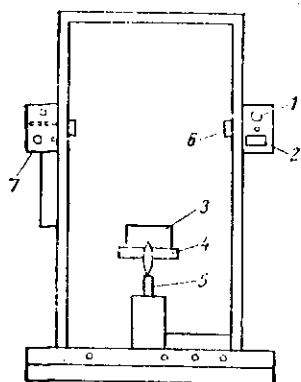


Рис. 3.2. Дымовая камера:

1 — часы; 2 — устройство, регистрирующее плотность дыма; 3 — образец; 4 — держатель образца; 5 — горелка для поджигания; 6 — фотозлемент; 7 — панель управления.

эксперимента. Большое влияние на результаты испытаний оказывает химическая структура полимеров. Учитывая ранее предложенные зависимости (см. уравнения 1.1, 3.1, 3.2), становится понятной связь данных (θ) по дымообразованию с результатами пиролиза одного и того же материала. Отмечается также [111], что присутствие замедлителей горения приводит к увеличению коксового остатка и уменьшению выхода летучих и дымообразования, в частности при разложении шитых полиэфиов, содержащих ароматические группировки, фосфор- и сурьму-содержащие замедлители горения. Однако исследований влияния замедлителей горения на дымообразование очень мало (значительно меньше, чем исследований дымообразования различных полимеров). Проводить сравнение параметров дымообразования полимеров желательно для выяснения влияния отдельных фрагментов в полимере на процесс дымообразования.

В табл. 3.6 приведены данные по дымообразованию для ряда полимерных материалов (наполненных, ненаполненных и газонаполненных) при горении и тлении.

Оценка дымообразования проводилась по оптической плотности (D) и времени затемнения θ .

При горении в камеру подавали больше кислорода, чем при тлении. Как видно из таблицы, дымообразование у одного и того же материала меняется при горении и при тлении. Например, при пламенном горении поликарбонат и полистирол, особенно пенополистирол, образуют больше дыма, чем при тлении. Такое отличие в дымообразовании при горении и тлении наблюдается обычно при разрушении полимеров и полимерных материалов, при разложении которых легко образуется газовая фаза (мономер, галогенводород). К таким полимерам и материалам относятся полистирол, политет-

Таблица 3.6. Данные по дымообразованию некоторых полимеров [70, р. 42]

Материалы (толщина 0,76—0,63 см)	Максимальная оптическая плотность		Время затемнения, мин	
	пламенное горение	тление	пламенное горение	тление
Полнэтилен	150	470	4,0	3,5
Политетрафторэтилен	55	0	11,0	Не регистрируется
Поливинилхлорид	535	470	0,6	2,1
Поливинилхлорид с наполнителем	530	490	0,5	1,6
Полистирол	470	345	1,2	4,0
Пенополистирол	260	10	0,9	Не регистрируется
Акрильные смолы	480	380	1,8	3,8
Полиакрилонитрил (пленка)	159	319	0,6	1,5
Ацетат целлюлозы	49	434	5,0	2,7
Полиамид (нейлон)	269	320	1,8	2,8
Поликарбонат (толщина 0,3 см)	174	12	2,1	Не регистрируется
Полиэфирный стеклопластик (толщина 0,4 см)	395	350	1,2	4,9
Фенольный пенопласт (толщина 2,45 см)	5	14	Не регистрируется	
Пенополиуретан гибкий (толщина 1,27 см)	20	156	0,5	0,5

рафторэтилен, акрильные смолы, поливинилхлорид. Обратная картина наблюдается для полимеров с меньшими скоростями выделения летучих веществ. Например, при горении полиакрилонитрила выделяется меньше дыма, чем при его тлении.

При сравнении материалов и полимеров, приведенных в табл. 3.6, видно, что из материалов с высокой скоростью коксования, например, фенопластов, выделяется при горении и тлении меньше дыма, чем из материалов с небольшими скоростями коксования. Из ненаполненных полимеров мало дыма выделяет политетрафторэтилен. Для ряда полимеров параметры дымообразования изменяются антибатно как в ряду:

Полимер	ПТФЭ	ПЭ	ПС	ПВХ
Оптическая плотность, D	55	150	470	535
Время, θ	11	4	1	0,6

Вместе с тем θ не связано линейно с D : пенополиуретан, если судить по величине оптической плотности, выделяет меньше дыма, чем поливинилхлорид, при одинаковых значениях времени затемнения. Уменьшение дымообразования может быть обусловлено: а) быстрым сгоранием (ацетицеллюлоза) до простых продуктов или б) быстрым коксообразованием и прекращением горения (фенопласт). На дымообразование большое влияние оказывает вид материала и размер листа (условия прогрева материала). Данные о плотности дыма с учетом температур начала разложения или температур полураспада материала позволяют судить о эффективности действия введенных в материал замедлителей горения.

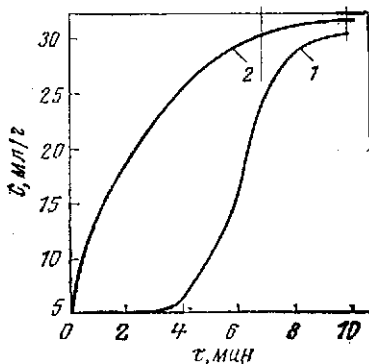
3.5. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА И КОЛИЧЕСТВА ВЫДЕЛЯЮЩИХСЯ ПРИ ПИРОЛИЗЕ И ГОРЕНИИ ГАЗОВ И ИХ ТОКСИЧНОСТИ

Разрушение большинства полимерных материалов сопровождается выделением смеси газов, образованием капель жидких веществ (тумана) и твердых мелкодисперсных частиц (дыма). Методы определения частиц и газов, выделяющихся при горении и пиролизе, можно условно разделить на три группы: а) методы определения количества выделяющихся за определенный промежуток времени газов, б) методы анализа и идентификации смесей газов, в) методы определения токсичности газовой смеси и отдельных ее компонентов. К этим группам методов также можно отнести изучение активных частиц в предпламенной зоне, образования радикальных частиц и формирования из них молекул соединений, составляющих газовую смесь. К первой группе методов относятся: горение в дымовых камерах и пиролиз материалов с отбором газовой фазы, термоокислительное разложение с определением количества летучих продуктов, дифференциальный термогравиметрический анализ, волюмометрическое определение количества летучих продуктов при разложении материала.

Измерение температуры, объема, скорости газа и давления обычно проводят на выходе газа из камеры горения или пиролитической ячейки. По этим параметрам определяется количество газов за определенный

Рис. 3.3. Кривые газовыделения, полученные при термическом разложении фосфорсодержащего (кривая 1) и фосфорхлорсодержащего (кривая 2) трехмерного полиэфира:

C — содержание газа в газовой смеси при сжигании полимера массой 1 г;
 t — продолжительность выделения газа.



промежуток времени или в единицу времени. Объем образовавшейся газовой смеси регистрируется волюмометрами.

Объем выделяющихся газов, скорость их выделения из материалов обычно изменяются при введении в материал замедлителей горения. Например, наличие фосфорсодержащих замедлителей в материале обычно вызывает запаздывание выделения газовой смеси из материала и, наоборот, присутствие хлорсодержащих замедлителей ускоряет газовыделение в начальный период разрушения материала.

На рис. 3.3 приведены кривые газовыделения при термическом разрушении фосфор- и хлорсодержащих отвержденных полиэфиров.

Широкое распространение получили методы дифференциального термогравиметрического анализа. В ряде работ [113—116] сопоставлены характеристики, полученные при исследовании горючести материалов с параметрами термогравиметрического анализа. Методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии установлено [45, 116], что процесс разложения многих коксующихся материалов можно условно разделить на два этапа, соответствующих двум температурным зонам: 1) ниже 500°C и 2) выше 550°C . Во второй зоне протекают процессы карбонизации и дегидрирования, способствующие коксованию материала. Введение замедлителей горения способствует протеканию этих процессов в первой температурной зоне. При этом температура начала разложения материала

уменьшается, поскольку разрушение самих замедлителей горения происходит обычно при более низких температурах, чем полимера [117, с. 60; 118]. Однако общая потеря массы при разложении материала, содержащего замедлители горения, меньше, чем неогнезащищенного (рис. 3.4). Отмечено симбатное изменение потерь массы при горении и термодеструкции отвержденных фосфорсодержащих полиэфиров (рис. 3.5). Термодеструкцию полимеров проводят в течение суток при 200 °С. Симбатное изменение потерь массы полимеров при их горении и термоокислительной деструкции еще одно из подтверждений взаимосвязи процессов разложения при горении и термодеструкции. Ранее отмечалась линейная зависимость между кислородным индексом и величиной коксового остатка (см. уравнение 1.1), а также между температурой начала деструкции и временем 70%-ного затемнения в дымовой камере (см. уравнение на с. 57). В работе [2, с. 16—17] показана связь между температурами самовоспламенения и температурами полураспада и начала разложения в условиях пиролиза. Методы термогравиметрии и дифференциального термиче-

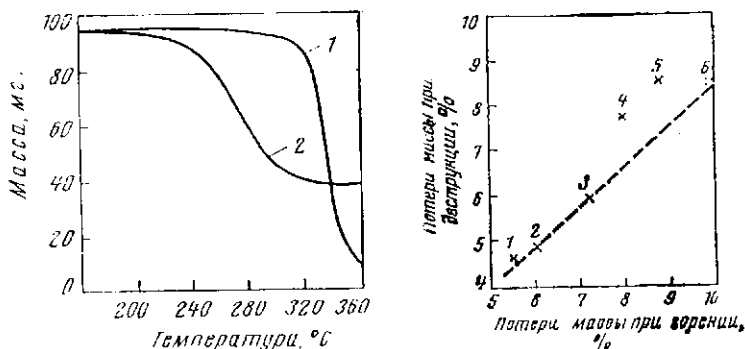


Рис. 3.4. Термогравиметрические кривые образцов необработанной (кривая 1) и обработанной $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (кривая 2) целлюлозы.

Рис. 3.5. Потери массы при горении и деструкции трехмерных фосфорсодержащих полимеров:

1 — полимер полиэтиленфумараталлилфосфоната; 2 — сополимер полиэтиленфумаратфенилфосфоната (ПЭФФФ), стирола и метилметакрилата (8:1:1); 3 — сополимер ПЭФФФ и аллилбензтриазола (4:1); 4 — сополимер ПЭФФФ и винилпиридина (4:1); 5 — сополимер ПЭФФФ, полиэтиленфалаталлилфосфоната и стирола (2:2:1); 6 — сополимер ПЭФФФ, стирола и метилметакрилата (1,5:1,5:1,5). В скобках даны соотношения компонентов.

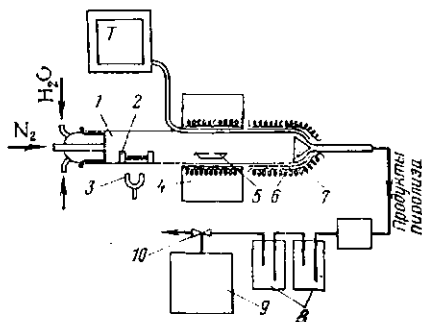


Рис. 3.6. Пиролизическая установка:

1 — кварцевая пробирка; 2 — стальной стержень; 3 — магнит; 4 — печь; 5 — кварцевая лодочка с образцом; 6 — стеклянный фильтр для твердых частей; 7 — нагреватель для предотвращения конденсации паров; 8 — поглощительные ловушки с раствором едкого натра; 9 — сборник летучих продуктов; 10 — трехходовой кран.

ского анализа применяют как составную часть комплекса исследований замедлителей горения для определенных классов полимерных материалов и полимеров.

Эффективность действия замедлителей горения можно оценить [46] при изучении кинетики окисления полимера в изотермических условиях, исследовании реакций свободных радикалов и образовании из них летучих продуктов. Первым этапом таких исследований является проведение пиролиза материала. Пиролизические ячейки имеют принципиально одинаковое конструктивное оформление. На рис. 3.6 приведена схема пиролизической установки [119] для исследования состава газов пиролиза и их токсичности.

Образец помещают в кварцевую лодочку, расположенную в кварцевой пробирке, обогреваемой электрической печью. Перед опытом в пробирке создают разрежение до 10^{-1} МПа, затем заполняют рабочее пространство инертным газом и нагревают определенную часть пробирки до 900°C . Далее приспособлением, состоящим из металлического стержня и магнита, сдвигают лодочку в нагретую зону. Твердые продукты пиролиза задерживаются фильтром из стеклянной ваты. Для предотвращения конденсации высококипящих жидких продуктов пиролиза пробирка у фильтра подогревается дополнительно.

На втором этапе газообразные продукты пиролиза собираются в сборнике и далее направляются в соот-

ветствующие приборы для анализа их состава. При этом используют хроматографическое разделение газовой смеси с последующей идентификацией летучих продуктов с помощью масс-спектрометрии или спектроскопии.

Например, для определения состава газообразных продуктов пиролиза было предложено [120] снабдить пиролизную ячейку окнами NaCl, после пиролиза ячейка присоединяется к ИК-спектрофотометру; по спектрам далее идентифицируется состав газовой смеси.

Подобные комплексные исследования проводились довольно широко: изучался [121] газообразный состав продуктов термического и термоокислительного разложения огнезащитенных полиакрамоамидных волокон с последующим анализом газовой смеси методами газовой хроматографии, масс-спектрометрии и химическими методами.

Термическое разложение осуществляли методом теплового удара в среде инертного газа при 540—860 °С. Термоокислительное разложение проводили в кварцевой печи, пропуская над волокном воздух (максимальная температура печи 900 °С). Пламенное горение осуществляли в потоке воздуха при скорости до 5 л/мин и температуре 850—870 °С. Для разделения и идентификации газовой смеси использовали хроматограф. Таким образом определяли количество и состав углеводородов и CO. Наличие диоксида углерода и цианистого водорода подтверждали химическими методами; состав и количество остальных продуктов, в частности фосфорсодержащих соединений, анализировали с помощью масс-спектрометра. Анализ газов на присутствие в смеси отдельных соединений можно проводить также с помощью газоанализаторов или цветных индикаторов [70, с. 56].

Представляют интерес методы определения свободных радикалов в предпламенной зоне; к сожалению пока можно определить радикалы при разложении полимеров. В работе [122] образовавшиеся радикалы определяют методом ЭПР, располагая в непосредственной близости к пиролизеру криостат, в котором поддерживают температуру —195 °С. При этом получают спектры конденсированных продуктов пиролиза. Однако полученные результаты являются приближенными, так как в конденсате имеются вторичные продукты, т. е. радикалы, образовавшиеся при взаимодействии первоначальных активных радикалов за время свободного пробега от пиролизера к криостату.

Методы ЭПР и адсорбционной спектроскопии применяют [123] для определения концентраций активных радикалов $\cdot\text{OH}$ и $\cdot\text{H}$ в пламени.

Для сравнения эффективности действия замедлителей горения полимеров представляет интерес исследование их поведения в качестве ингибиторов горения в модельных системах «топливо — ингибитор горения». Таким образом изучены галогенсодержащие углеводороды, которые являются перспективными как замедлители горения, например, тетрафтордибромэтан [124], а также влияние кислот или оксикислот на горючесть модельных смесей [125]. С помощью приведенных выше методов можно определить изменение состава газовой смеси, концентраций отдельных горючих или токсичных компонентов и образование радикальных частиц. Однако не следует забывать, что исследуемые продукты представляют собой обычно вторичные и третичные продукты разложения полимерных материалов, поэтому трудно судить о начальных стадиях их разрушения, протекающих в зоне пиролиза.

Изучение токсичности газовых смесей проводят в контролируемых условиях (при определенных скоростях газа, температуре и составе воздушной среды в камере) на животных (обычно крысах). В некоторых работах [119] токсичность продуктов разложения материалов предложено оценивать по коэффициенту токсичности $T = tV/W$ (здесь $t = C_e/C_f$ — токсичность соединения, пропорциональная его концентрации C_e в газовой смеси, образующейся при пиролизе, и обратно пропорциональная концентрации C_f того же соединения, опасной для человека в течение 30 мин; V — объем, в котором рассеян продукт; W — масса исходного материала). Коэффициент токсичности материала с некоторой точностью можно рассчитать по формуле: $\Sigma T = \Sigma (tV/W)$. В табл. 3.7 приводятся коэффициенты токсичности различных материалов.

Из табл. 3.7 следует, что наиболее токсичным материалом из приведенных является полиакрилонитрил, вследствие образования при пиролизе большого количества цианистого водорода. Коэффициент токсичности поливинилхлорида близок к шерсти, но при горении ПВХ дыма образуется больше, а время 70%-ного затемнения дымовой камеры меньше, чем при горении

Таблица 3.7. Максимальные значения Т и ΣТ для различных материалов [119]

Материал	Коэффициент токсичности, Т					ΣТ
	СО	СО ₂	НСІ	НСN	других продуктов	
Полистирол	19	2	—	—	—	20
Полиэтилен	20	1	—	—	—	20
Полиэфир (ткань)	24	2	—	—	—	30
Фенольная смола	5	1	—	—	22	30
Дерево (сосна)	47	3	—	—	—	50
Хлопок	59	2	—	—	—	60
Поливинилхлорид	12	1	343	—	—	360
Шерсть	14	1	—	375	—	390
АБС пластик	10	1	—	267	—	280
Поллиуретан (жесткий)	14	1	—	273	—	290
Найлон 6	17	1	—	931	—	950
Полиакрилонитрил	7	1	—	1201	—	1210

шерсти. Из приведенных материалов наиболее безопасным, выделяющим мало дыма, и огнестойким является материал на основе фенольной смолы. Правда и в этом случае отмечают частичное выделение (даже при умеренных температурах) токсичных фенола и формальдегида. Изучение токсичности газовой смеси и ее состава проводят совместно с определением огнестойкости и горючести.

3.6. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ПИРОЛИЗЕ И ГОРЕНИИ

Потребность в огнестойких, не выделяющих токсичных паров и газов, полимерных материалах вызвала необходимость расширения исследований в области термостойких полимеров и углубления изучения образующихся при пиролизе и горении остатков и процессов их образования. Для объяснения пиролиза и горения полимеров и полимерных материалов можно использовать данные по распределению температур в самом материале и в газовой фазе при горении. С помощью микротермомпар (20—100 мк), помещенных в образец, определяют температурные профили при горении полимеров,

а из них рассчитывают коэффициенты температуропроводности. Для некоторых полимерных материалов они имеют значения 10^{-4} см²/с [126]. За счет эндотермических процессов, протекающих в поверхностной зоне и зоне пиролиза, и малой теплопроводности температурный градиент в области предпламенная зона — зона пиролиза может достигать больших значений. В частности, внутренние слои отвержденной фосфорсодержащей полиэфирной композиции на расстоянии 100 мк от горячей поверхности прогреваются не более чем до 230—250 °С, на поверхности материала температура в 2,5—3 раза выше [127]. При этом состав и структура каждого из слоев различны. Структуру обожженных поверхностных слоев материалов и остатков пиролиза определяют с помощью спектроскопических методов и рентгенографии. Для получения обожженных поверхностных слоев полимерные материалы сжигают в пламени (900—1200 °С) спиртовой или газовой горелок. Остатки пиролиза получают при нагреве материала без доступа воздуха в тиглях или в инертной атмосфере в кварцевой печи при 800—900 °С. С помощью рентгенографии можно установить отличия в структуре остатков пиролиза или обожженных слоев при наличии в материале различных замедлителей горения. Например [128], методом дифракции рентгеновских лучей исследовали изменения структуры фенольных смол после пиролиза. Было выяснено, что образующиеся остатки пиролиза независимо от первоначального химического строения и состава материала близки по структуре. Полученные дифракционные картины остатков пиролиза характерны для турбостратного углерода, состоящего из неупорядоченных относительно друг друга гексагональных слоев, уложенных в пакеты. После термообработки остатков пиролиза при 2000—3000 °С дифракционные спектры их идентичны, что свидетельствует об образовании при пиролизе зародышевой структуры высокотемпературных коксов [129]. В ряде исследований указывалось на сохранение первоначальной текстуры материала при тепловых ударах, линейном пиролизе и горении [2]. На процессы коксообразования и текстуру материала оказывают влияние замедлители горения или фрагменты в материале, которые способствуют замедлению горения. В частности, обнаружена близкая

текстура остатка пиролиза и исходного фосфорсодержащего полимера [2, с. 68].

Установлено, что в условиях графитации полиакрилонитрила надмолекулярная структура и ориентация макромолекулярных цепей сохраняются при температурах до 2800 °С вплоть до образования углеродного материала [130].

Наряду с рентгенографическим исследованием проводят изучение остатков пиролиза с помощью ИК- и УФ-спектроскопии. Этими методами в остатках пиролиза для ряда полимерных материалов обнаружены ароматические звенья и сопряженные системы, что позволяет судить о структуре образовавшихся веществ. Для этих исследований применяют также метод ЭПР. К сожалению для композиционных материалов, содержащих элементоорганические фрагменты или замедлители горения, метод ИК-спектроскопии недостаточно эффективен из-за трудностей расшифровки спектров.

Существенную помощь в интерпретации процессов, протекающих в зоне пиролиза и поверхностной зоне, оказывают современные методы исследования поверхности твердых тел, в частности, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РЭС). С помощью РЭС, которая позволяет исследовать электронную структуру поверхностных слоев материалов толщиной от одноатомного слоя до 100 Å, при исследовании термических превращений фосфорсодержащих полимеров и модельных соединений [131—135] установлен ряд интересных фактов. При изучении модельных систем было обнаружено, что ванадийсодержащие оксиды низшей валентности являются синергистами фосфорсодержащих замедлителей горения [135].

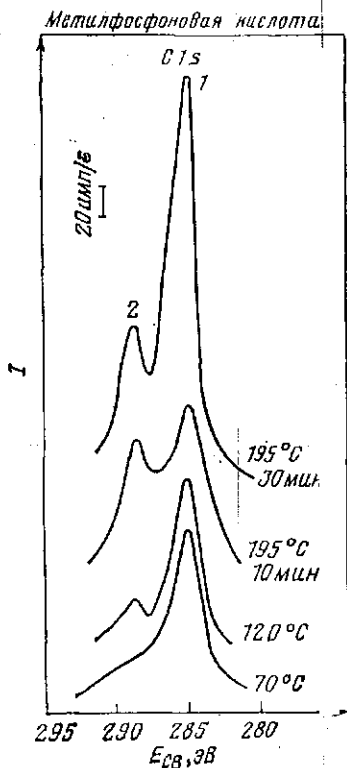
Метод РЭС пригоден для изучения механизма действия замедлителей горения в твердой фазе материалов при воздействии на них тепловых нагрузок. Сущность метода заключается в определении энергии связи внутренних или валентных электронов отдельных атомов с ядром этих атомов. Эта энергия — функция заряда атома, который в свою очередь зависит от его окружения. Например при исследовании термических превращений метилфосфоновой кислоты (МФК) непосредственно в камере спектрометра [132] была установлена область температур, при которой наблюдается переход

Рис. 3.7. Изменения интенсивности $1s$ линий углерода при термоллизе метилфосфоновой кислоты $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ ($T_{\text{пл}}=104^\circ\text{C}$):

1 — линия углерода, близкая к линии графита; 2 — линии углерода, связанного с кислородом; I — интенсивность линии; $E_{\text{св}}$ — энергия связи.

связанного углерода в кислоте в углерод графитоподобного вещества (рис. 3.7). Этот переход ярко выражен при $195\text{—}350^\circ\text{C}$.

Изучение пиролиза материалов можно проводить непосредственно в камере магнитного рентгеноэлектронного спектрометра, поскольку в нем не происходит нарушения фокусировки фотоэлектронов. Кроме того, исследование материалов, подвергнутых горению или тепловому удару, можно проводить вне спектрометра и переносить образцы по специальному лифту в камеру прибора. Однако первый метод позволяет изучать кинетику термических превращений материалов в ходе съемки спектров, по которым с большой достоверностью можно определить состав поверхностного слоя материала, изменения в окружении отдельных атомов, находящихся на поверхности, изменение структуры материала в процессе образования коксового поверхностного слоя. На рис. 3.8 приведена схема магнитного рентгеноэлектронного спектрометра. Рентгеновским излучением $\text{AlK}\alpha$ с поверхности образца выбивают фотоэлектроны. Фокусировка их осуществляется магнитным полем. Фотоэлектроны в торровой камере направляются в детектор, где определяется их кинетическая энергия. По формуле $E_{\text{св}}=h\nu-E_{\text{кин}}$ рассчитывают энергию связи электрона с ядром. Затем проводят интерпретацию спектров.



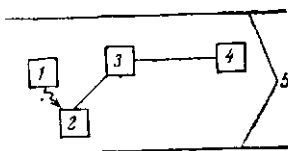


Рис. 3.8. Схема магнитного рентгеноэлектронного спектрометра:

1 — рентгеновская трубка; 2 — образец; 3 — энергоанализатор электронного спектрометра; 4 — детектор электронов; 5 — защита от внешних магнитных полей.

Возможности этого метода еще недостаточно изучены, но уже сейчас ясно, что в сочетании с другими методами, например термогравиметрией, рентгенографией, ИК- и УФ-спектроскопией, электронной микроскопией, РЭС и др., исследования поверхности твердых тел имеют большое будущее при изучении превращений материалов в результате действия на них высоких тепловых и динамических нагрузок. Наличие замедлителей горения в материале приводит к изменению характера структурных превращений материала. Для более полного представления картины этих превращений с помощью указанных методов исследуют сами замедлители горения и модельные системы, включающие их. На основании таких исследований в ряде случаев можно сделать предположения о механизме действия замедлителей горения в отдельных полимерных материалах.

3.7. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ МАТЕРИАЛОВ И КОНСТРУКЦИИ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В РАЗЛИЧНЫХ ОТРАСЛЯХ НАРОДНОГО ХОЗЯЙСТВА

Обязательным в комплексном исследовании горючести и огнестойкости полимерных материалов является проведение работ, связанных с изучением их эксплуатационных характеристик в ходе и после испытаний. В каждой отрасли народного хозяйства существуют свои требования к материалам и конструкциям.

Например, согласно требованиям к строительным конструкциям и материалам на необогреваемой стороне материала в любой точке температура не должна превышать 140 °С, также при действии пламени не должно происходить разрушения конструкции (материала) в течение длительного промежутка времени. Более жесткие требования предъявляются к материалам, используемым в транспорте, самолето- и судостроении. В последние годы проведено ужесточение стандартов по го-

рючести полимерных материалов практически во всех отраслях народного хозяйства, в том числе по горючести полимерных материалов, применяемых в телевизионной и видеоаппаратуре [89].

Удовлетворить возросшие требования к материалам возможно при разработке соответствующих методов испытания огнестойкости материалов и конструкций. Такие методы включают лабораторные методы определения огнестойкости материалов различного назначения и полунатурные методы, в которых испытывают конструкции, совпадающие по размерам с применяемыми на практике.

3.7.1. Лабораторные методы определения огнестойкости материалов

Лабораторных методов по определению огнестойкости полимерных материалов еще недостаточно. Однако с помощью некоторых из них можно провести сравнительную оценку материалов. Например, на лабораторных установках, изображенных на рис. 3.9, 3.10, определяют время сохранения прочности материала и его термозащитных свойств. В первом случае на находящийся под нагрузкой образец материала действует пламя горелок. Во втором случае на необогреваемой горелками стороне образца материала определяют температуру.

Методы испытаний горючести материалов и огнестойкости строительных конструкций более подробно описаны в соответствующих книгах [1, 81, 70, 87], где в основном рассмотрены методы определения воспламеняемости и горючести материалов, в меньшей степени или вообще не рассматриваются методы определения токсичности газов и паров, изменение прочности и прогрева материалов при воздействии на них пламени. Описания отдельных методов для оценки действия замедлителей горения в литературе недостаточно освещены, хотя для сравнительной оценки их действия известны специальные методы [136].

В электротехнике испытания электроизоляционных материалов проводят по их устойчивости к тепловому действию непламенного источника или к искровому разряду. Серии испытаний с применением дугового раз-

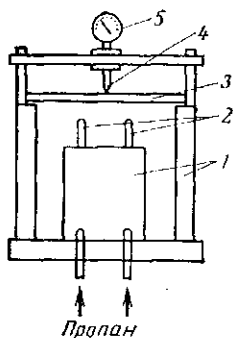


Рис. 3.9. Установка для испытаний образцов на конструкционную прочность при воздействии на них пламени горелки:

1 — устройство для крепления горелок и образца; 2 — поджигающие горелки; 3 — образец; 4 — вилы под грузом; 5 — показывающее устройство, фиксирующее нагрузку.

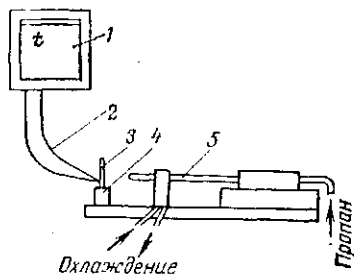


Рис. 3.10. Установка для прожигания образцов пламенем:

1 — записывающее устройство; 2 — термопара; 3 — образец; 4 — держатель образца; 5 — горелка.

ряда проводят нередко при напряжении 220—240 В и силе тока 30—40 А [2, с. 40]. Горючесть материала оценивают: по времени, которое необходимо для его воспламенения или времени самозатухания. При определении огнестойкости необходимо учитывать изменения электрической прочности и диэлектрических характеристик материала после испытаний и в некоторых случаях во время испытания. В ряде случаев необходимо учитывать состав окружающей среды при испытаниях пластмасс, используемых в электротехнике. Например [137] для оценки возможности применения материала в электрических изоляторах нужно определить коррозионную стойкость его к окружающей среде и огнестойкость в условиях, близких к эксплуатационным. Однако лабораторные испытания материалов довольно часто воспроизводят только основные условия пожара.

Совершенствование лабораторных методов происходит, наряду с ужесточением требований [89] к огнестойкости материалов для различных отраслей промышленности. В работе Наган [89] указано на ужесточение

стандартов по горючести полимерных материалов, применяемых в телевизионной и видеоаппаратуре.

Совершенствуются лабораторные методы испытания текстильных материалов, используемых для пошива одежды, штор в вагонах поездов, салонах самолетов, каютах судов и т. д. Большинство попыток скоррелировать результаты лабораторных испытаний и полунатурных испытаний или испытаний на полигоне, к сожалению, не увенчалось успехом. Например, сравнивали [138] результаты испытаний образцов тканей и изделий, которые поджигали на манскенах. Сравнение проводили по общему времени горения, потере массы или максимальной скорости распространения пламени. В результате выяснили, что корреляция между параметрами, полученными указанными методами, может быть установлена лишь для некоторых материалов. Вместе с тем при проведении лабораторных испытаний на огнестойкость материалов становится возможным выбрать наилучшие из композиций полимерных материалов, оценить эффективность замедлителей горения, выяснить причины снижения горючести и сохранения эксплуатационных характеристик при действии пламени на материал, содержащий замедлители горения в течение определенного времени. После проведения лабораторных испытаний материалы испытывают на образцах или в конструкциях, близких по размерам к применяемым в сооружениях и машинах. Однако при проведении испытаний на полигонах не удается выявить причин снижения горючести и тем более оценить эффективность действия замедлителей горения, используемых в материалах.

3.7.2. Методы испытания огнестойкости конструкций

Для испытания строительных конструкций на огнестойкость применяют [1, с. 9] специальные огневые камеры. Эти камеры [1, 87] предназначены для определения предела огнестойкости конструкций и различных конструктивных элементов зданий (перегородок, полов, стен, оконных конструкций и т. д.). Кроме этих установок в СССР и за рубежом применяют мощные установки для испытаний крупных элементов зданий или специальные здания [70, р. 51; 139; 140]. По результа-

там этих испытаний можно характеризовать огнестойкость конструкции в целом.

В настоящее время нет метода, который позволил бы однозначно определить эффективность действия замедлителей горения для определенного вида материала или класса полимера. Дать исчерпывающие сведения о материалах при испытании их на горючесть, огнестойкость и пожароопасность можно только при комплексном изучении этих материалов, модельных систем и замедлителей горения, используемых для конкретных целей.

3.8. ПАРАМЕТРЫ ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТИ И ГОРЮЧЕСТИ МАТЕРИАЛОВ

Воспламеняемость, горючесть и огнестойкость полимерных материалов зависят от их состава и структуры. При статистической обработке результатов пиролиза более ста полимеров было установлено, что коксообразование является аддитивным свойством структурных элементов звена макромолекулы. Для определения коксового остатка (к. о.) было предложено уравнение [45]:

$$\text{к. о.} = 100 \frac{\sum U_n \cdot 12}{M_{\text{зв}}}$$

где U_n — вклад инкремента ароматической или гетероциклической структуры ($U_{\text{н}C_6H_6} = 1$; $U_{\text{н}C_6H_4} = 4$); $M_{\text{зв}}$ — молекулярная масса звена.

Введение замедлителей горения приводит к нарушению этой зависимости. Кроме того, такие зависимости не выполняются для большого ряда композиционных огнезащитных материалов. Приведенная ранее зависимость (см. уравнение 1.1) между кислородными индексами и величиной коксового остатка соблюдается только для ароматических полимеров.

Для ряда полимеров, например политетрафторэтилена, эта зависимость не соблюдается, так как кислородный индекс этого полимера равен 95, а коксовый остаток нулю.

Более универсальной для определения к.и. считают формулу $\text{к.и.} = \frac{1,9}{\Delta H_{\text{ст}}}$ (здесь $\Delta H_{\text{ст}}$ — теплота сгорания полимера [141]).

Для оценки кислородных индексов предложено [45] применять композиционный параметр КП

$$\text{КП} = \text{H/C} - 0,65 (\text{F/C})^{1/3} - 1,1 (\text{Cl/C})^{1/3}$$

где H/C, F/C, Cl/C — соотношения числа атомов водорода, фтора и хлора к числу атомов углерода.

Отмечено, что при $\text{КП} \geq 1$ кислородные индексы принимают значения, близкие к 0,175. При $\text{КП} \leq 1$ они примерно равны:

$$k.и = 0,6 - 0,425 \text{ КП} \quad (3.8)$$

Сравнение для некоторых полимеров к.и, рассчитанных по композиционному параметру, и сопоставление КП с энергией средней связи $\bar{D}_{\text{св}}$ (см. табл. 3.4) приведены в табл. 3.8. Как следует из табл. 3.8, наблюдается большое расхождение рассчитанных и найденных экспериментально кислородных индексов для поливинилхлорида и найлона 6, что может быть объяснено либо участием соединений хлора в ингибировании горения, либо протеканием процессов ингибирования с участием соединений азота.

Для композиционных полимерных материалов значения к.и, рассчитанные по формуле (3.8), не совпадают со значениями к.и, найденными экспериментально. Например, для композиций полиэтилена, содержащих 50% Al_2O_3 или 60% $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, кислородные индексы соот-

Таблица 3.8. Значения кислородных индексов, композиционных параметров и $\bar{D}_{\text{св}}$ для некоторых полимеров

Полимер	КП	$\bar{D}_{\text{св}}$	к. и	
			рассчитанный по КП	экспериментальный
Полиметилметакрилат	1,6	16	0,175	0,173
Полиэтилен	2,0	12	0,175	0,175
Полистирол	1,0	10	0,175	0,181
Поликарбонат	0,8	—	0,260	0,260
Найлон 6	1,8	—	0,175	0,290
Полифениленоксид	0,7	—	0,290	0,300
Поливинилхлорид	0,6	-0,3	0,360	0,470
Поливинилиденхлорид	0,1	-1,0	0,643	0,600
Политетрафторэтилен	0,82	-52,5	0,948	0,950

Примечание. Тире означает, что данные для расчета отсутствуют.

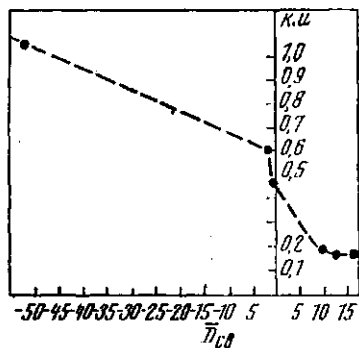


Рис. 3.11. Изменение кислородных индексов (к.и.) в зависимости от изменения средней энергии связи $\bar{D}_{св}$ в полимере.

ответственно равны 0,196 и 0,302 [70, р. 49]. Рассчитанные для этих материалов кислородные индексы отличаются от приведенных выше на 11 и 14%, т. е. они равны 0,175 и 0,260 соответственно. Следова-

тельно, по уравнению (3.8), которое отражает влияние водородного показателя [42] на воспламеняемость полимеров, нельзя с достаточной точностью рассчитывать кислородные индексы для полимеров и материалов, содержащих замедлители горения или фрагменты, ингибирующие горение материалов. Вероятно между КП и к.и. так же, как и между к.и. и $\bar{D}_{св}$ (см. табл. 3.4; рис. 3.11) нет линейной зависимости.

В работе [142] были предложены более сложные уравнения, связывающие кислородные индексы с тепло- тами сгорания:

$$\Delta H = 1456 + 84 \cdot 220 m_O/MV$$

$$\Delta H_o = 744 + 92 \cdot 605 m_O/MV$$

$$к.и. = 0,0126 - 0,0129 \frac{\Delta H M V}{(m_H + m_N)} - (0,036 - 0,044)m_O$$

где ΔH и ΔH_o — теплоты сгорания на единицу объема и на единицу массы; m_O и m_N — число молей кислорода и азота, содержащихся в газовой смеси при определении к.и. полимеров; V — объем звена полимера; m_H — число молей газообразных продуктов, поступающих в пламенную зону.

В литературе появляются новые суммарные показатели, характеризующие горючесть материалов и позволяющие оценить эффективность действия замедлителей горения. Известен показатель [146] — индекс распространения пламени I_s — учитывающий скорость распростра-

нения пламени и количество тепла, выделяющегося при сгорании материала

$$I_s = F_s Q$$

где F_s — коэффициент распространения пламени, найденный по скорости распространения пламени; Q — количество выделяющегося тепла.

Для определения этого показателя образцы размером $15,2 \times 45,72$ см устанавливали под углом 30° к плоскому источнику теплового излучения, температура которого поддерживалась равной 670°C . Поджигание образца проводили сверху.

С увеличением числа новых методов исследования материала на горючесть, огнестойкость и пожароопасность, а следовательно, и с появлением новых показателей становится возможным установить взаимосвязь между показателями горючести, огнестойкости и пожароопасности. Большинство показателей, например теплота сгорания и коксовый остаток, скорость горения и теплота сгорания, температура самовоспламенения и кислородные индексы, скорость горения и параметры воспламенения, связаны функциональными зависимостями. Вместе с тем отмечено [144] существование тесной связи между уравнениями теории горения и механики полимеров. Функциональная зависимость между различными показателями горючести объясняется изменением состава и структуры материала в зонах пиролиза и поверхностной зоне. Как следует из предыдущего, для получения более полной картины горения материала и характеристики эффективности действия замедлителей горения необходимо использовать весь комплекс методов исследований и испытаний материалов.

СВОЙСТВА И МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ ГОРЕНИЯ

4.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ ГОРЕНИЯ

Галогенсодержащие соединения относят к основным или первичным замедлителям горения. Многие из них являются замедлителями горения общего назначения. Однако широкое применение получили только хлор- и бромсодержащие замедлители горения. Иодсодержащие соединения практически не используют из-за их нестабильности при получении и переработке полимерных материалов.

Не полностью фторированные соединения мало эффективны.

Известно применение замедлителей горения, содержащих частично Вг и F или Cl и F. В ряде случаев они эффективнее полностью бромированных или хлорированных аналогов. Общим требованием, которое предъявляется к галогенсодержащим замедлителям горения, является наличие достаточно большого содержания хлора или брома в данном соединении. Обычно содержание хлора в соединении составляет не меньше 50, а брома 40—50%.

Бромсодержащие замедлители горения более эффективны, в результате чего содержание брома в них может быть снижено. В табл. 4.1 приведены некоторые галогенсодержащие замедлители горения. Снижение содержания галогена в замедлителе горения не может привести к общему уменьшению активных группировок из-за наличия другого галогена или азота и серы.

Для эффективной защиты материалов от огня в них вводят различные добавки. О количестве вводимых добавок судят по процентному содержанию галогена в полимере или материале. Минимальное содержание (%) брома или хлора, необходимое для снижения горючести

некоторых полимеров [81, р. 20] до самозатухания приведено ниже:

	Бром	Хлор
Полиолефины	20	40
Полистирол	4—5	10—15
Полиакрилонитрил	10—12	10—15
Полиакрилаты	16	20
Эпоксидные смолы	13—15	26—30
Полиэфиры	12—15	25
Полиуретаны	12—14	18—20

Однако данная концентрация галогена в полимерном материале не является надежной гарантией эффективно-го снижения его горючести и повышения огнестойкости. В то же время известны огнестойкие полимеры с содержанием галогена, меньшим предельного [145]. В работе [42] указывается, что более надежным показателем, чем содержание галогена, является водородный показатель. Однако и этот показатель не является универсальным при оценке действия эффективности галогенсодержащих замедлителей горения: замена водорода фтором не приводит к эффективному снижению горючести и наоборот равноценная замена водорода бромом резко снижает горючесть того же материала.

Бромсодержащие замедлители горения в 2,5—3,0 раза эффективнее хлорсодержащих в полистироле, в 2 раза в полиолефинах и эпоксидных смолах и примерно в 1,5 раза в полиэфирах. В полиакрилонитриле применение бром- и хлорсодержащих замедлителей горения равноценно. Интересно отметить, что для обеспечения самозатухания полимеров большее количество галогена 20% Br или 40% Cl необходимо ввести в полиолефины, меньшее до 4—5% Br и 10—15% Cl — в полистирол. Вероятно, это объясняется более низкими температурами начала термоокисления полиолефинов (100 °С) и образованием легковоспламеняемых, легколетучих газов при разложении этих полимерных материалов.

В материалы приходится вводить большее количество хлорсодержащих, чем бромсодержащих замедлителей горения (см. табл. 4.1). Например для эффективного снижения горючести полиэтилена в нем должно содержаться до 40% хлора, что практически требует полной замены основного материала на поливинилхлорид. Чтобы снизить горючесть эпоксидных смол содержание хло-

Т а б л и ц а 4.1. Химическая структура и содержание галогена в некоторых замедлителях горения

Замедлитель горения	Химическая структура	Содержание галогена, %
Поливинилхлорид	[—CH ₂ CHCl—] _n	57
Поливинилденхлорид	[—CH ₂ CCl ₂ —] _n	73,0
Хлорированный парафин	[—CH _n Cl _{2-n} CH _m Cl _{2-m} —] _l	60,0—70,0
Гексабромбензол	C ₆ Br ₆	87,0
Поливинилбромид	[—CH ₂ CHBr—] _n	75,0
Пентабромтолуол	CH ₃ C ₆ Br ₅	82,0
Пентабромфенол	HO-C ₆ Br ₅	82,0
Хлорированный полнэтилен (ХПЭ)	[—CH ₂ Cl _{2-l} (CH _{2-m} Cl) _m —] _n	60,0—70,0
Тетрабромфталевый ангидрид (ТБФА)	Br ₄ C ₆ C ₂ O ₃	69,0
Гексахлорэтан	Cl ₃ C—CCl ₃	90,0
Октабром бифенил (ОББФ)	HC ₆ Br ₄ C ₆ Br ₄ H	82,0
Хлорсульфированный полиэтилен	[—CH ₂ Cl _{2-l} CH ₂ (SO ₂) _m —] _n	50,0—60,0
Декабромдифениловый эфир	C ₆ Br ₅ OC ₆ Br ₅	83,5
Тетрабромбисфенол А	C ₆ Br ₄ (OH) ₂	75,0
Тетрахлорбисфенол А	C ₆ Cl ₄ (OH) ₂	57,0
Бромированные трициклические имиды типа	(Br ₂ C ₇ H ₈ (C ₂ O ₂ N) ₂ C ₇ H ₃ Br	50,5
Бромированные фталимиды типа	(Br ₂ C ₆ H ₂ C ₂ O ₂ N) ₂ (CH ₂) ₂	50,0
2,3-Дибромпропилкарбонаты типа	Br ₂ C ₃ H ₅ O ₂ C[OROC(O)—] _n C ₃ H ₅ Br ₂	69,0
Ангидрид хлорэндиковой кислоты	Cl ₆ C ₅ C ₂ H ₂ C ₂ O ₄	57,5
Гексахлорциклопентаден	C ₅ Cl ₆	78,0

Замедлитель горения	Химическая структура	Содержание галогена, %
Бромированные азиды типа	$\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}_3$	46,0
Бромированные карбамил-производные типа	$(\text{H}_2\text{NC}(\text{O})\text{OCH}_2)_2\text{CBr}_2$	50,0
Галогенированные фенол-ацетаты типа	$\text{Br}_6\text{C}_6\text{O}(\text{O})\text{CCH}_3$ или $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}_6\text{Cl}_5$	75,0 (Br) 57,5 (Cl)
Тетрабромдифенилсульфон	$\text{HO}_6\text{Br}_2\text{H}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{OH}$	56,5

ра в смоле необходимо увеличить до 26%, т. е. ввести в композицию 46% поливинилхлорида или 38% хлорированного парафина. Такой же эффект снижения горючести можно получить при введении в эпоксидные смолы 18% пентабромфенола.

Введение больших количеств замедлителей горения в материал возможно при условии растворимости их в материале. Кроме того, температура плавления замедлителя горения должна быть значительно ниже температуры начала разложения материала, иначе введение замедлителей горения в материал затруднено. Удобнее вводить в полимер замедлители горения, имеющие небольшую температуру плавления, которые хорошо совмещаются с полимером, растворяются в нем. Данных по растворимости замедлителей горения в полимерах недостаточно. Можно предполагать, что, если замедлители горения хорошо растворяются в тех же растворителях, что и полимеры, то они, возможно, растворяются в соответствующих полимерах. В табл. 4.2 приведены температуры плавления и растворимость некоторых галогенсодержащих замедлителей горения в органических растворителях. Большинство замедлителей горения плавятся при температуре, которая значительно ниже температуры начала разложения многих материалов. Причем температура плавления хлорсодержащих замедлителей горения ниже соответствующих бромсодержащих аналогов. Растворимость большинства хлорсодержащих соединений в органических растворителях лучше растворимости броморганических замедлителей горения. Введение в

последние активных групп тила ОН повышает их растворимость.

Уменьшить температуру плавления и улучшить растворимость замедлителей горения в полимерном материале можно, изменив структуру замедлителей горения.

Бромсодержащие алифатические замедлители горения в полимерном материале более эффективны, чем ароматические, приблизительно с одинаковым содержанием брома [146].

Обычно для материалов подбирают замедлители горения с температурами разложения немного ниже, чем у материала. Это обусловлено образованием на первой стадии нагрева материала эффективных ингибиторов горения и выделением их в газовую фазу. При этом нередко уменьшается температура начала разложения материала. Например, увеличение вдвое содержания брома в полнуретане (с 15 до 30%) приводит к существенному снижению температуры начала разложения материала.

Таблица 4.2. Температуры плавления ($T_{пл}$) и растворимость (P) некоторых галогенсодержащих замедлителей горения в органических растворителях

Замедлитель горения	$T_{пл}$, °C	P	Растворитель
Гексабромбензол	306	MP	Бензол
Гексахлорбензол	316	MP P (горячий)	Диэтиловый эфир Бензол
	231		
Пентахлорбензол	86 ($T_{кип} = 277$)	P	Этанол, диэтиловый эфир, бензол
Тетрабромбензол	178	P	Этанол, диэтиловый эфир
Пентабромфенол	225	P	Этанол, диэтиловый эфир, бензол
Пентахлорфенол	191	XP	Этанол, диэтиловый эфир
Гексахлорэтан	Возгоняется при 187	XP	Этанол, диэтиловый эфир
Тетрахлоргидрохинон	232	XP	Этанол, диэтиловый эфир

Примечание. Буквы в графе растворимость обозначают: MP — малорастворимый; P — растворимый; XP — хорошо растворимый.

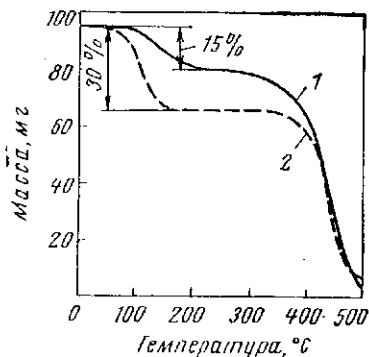


Рис. 4.1. Термограммы полиуретана, содержащего 15% (кривая 1) и 30% (кривая 2) огнезащитной добавки.

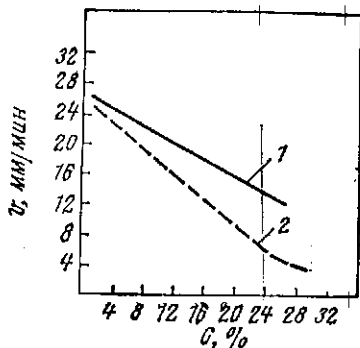


Рис. 4.2. Зависимость скорости горения (v) от содержания C галогена в бромсодержащем (кривая 1) и хлорсодержащем (кривая 2) полиэфирах.

Однако потери массы при введении в материал 30% брома несколько ниже потерь массы материала, содержащего 15% его (рис. 4.1). Автором работы [110] показано, что с увеличением содержания брома в полимере температура начала разложения снижается в меньшей степени, чем при повышении содержания хлора. Скорость горения галогенсодержащего полимера уменьшается быстрее с увеличением в нем концентрации хлора, чем брома (рис. 4.2). Это объясняется более низкими температурами фазовых переходов и невысокими температурами разложения хлорсодержащих замедлителей горения по сравнению с бромсодержащими.

Вместе с тем различие в эффективности действия замедлителей горения, содержащих хлор и бром, обусловлено разной эффективностью образовавшихся при деструкции газообразных ингибиторов горения.

4.2. ДЕСТРУКЦИЯ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ ГОРЕНИЯ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ТЕРМОДЕСТРУКЦИЮ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Практически все галогенсодержащие соединения являются ингибиторами горения. Многие из них широко применяют в качестве термостабилизаторов в полимер-

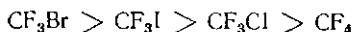
ных материалах. К таким замедлителям горения относятся хлорированные парафины (стабилизаторы пенополиуретанов), гексахлорбензол (термостабилизатор полнамидов), 1,2,3-трибромэтан (термостабилизатор полиметакрилонитрила) [147, с. 336—337]. Сущность процесса стабилизации в этом случае заключается в ингибировании цепных реакций разложения за счет разрушения образующихся перекисей и дезактивации свободных радикалов.

При термо- и термоокислительной деструкции замедлители горения разлагаются с образованием галогенов, галогенводородов и галогенированных углеводородных частиц, которые в свою очередь ингибируют процессы горения материалов. Эффективность действия ингибиторов горения оценивают по их концентрации, необходимой до полного ингибирования горения в исследуемой модельной системе «топливо — окислитель». Наиболее эффективными ингибиторами горения являются бромсодержащие соединения (табл. 4.3). Причем эффективность полностью галогенированных ингибиторов растет с увеличением в них содержания брома. По эффективности снижения скорости горения гептан-воздушной смеси галогеналканы можно расположить в ряд в следующей последовательности: $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{I} > \text{C}_7\text{H}_{15}\text{Br} > \text{C}_7\text{H}_{15}\text{Cl} > \text{C}_7\text{H}_{15}\text{F}$.

Таблица 4.3. Эффективные концентрации некоторых галогенсодержащих ингибиторов в метан-воздушной и гептан-воздушной смесях (до полного ингибирования) [104]

Соединение	Концентрация ингибитора, % (об.)		Соединение	Концентрация ингибитора, % (об.)	
	метан-воздушная смесь	гептан-воздушная смесь		метан-воздушная смесь	гептан-воздушная смесь
HBr	0,8	9,3	CBr ₂ F ₂	0,5	4,2
HCl	—	25,5	CH ₃ I	—	6,1
H ₂ O	—	8,0	CH ₂ BrCl	0,9	7,6
CO ₂	—	29,5	CHF ₃	—	17,8
CH ₃ Br	0,7	9,7	CClF ₃	—	12,3
CBrClF ₂	0,5	9,3	CBrF ₃	1,0	6,1
PCl ₃	—	22,5	ClF ₃	—	6,8
BF ₃	—	20,5	CCl ₂ F ₂	1,9	14,9

Однако в отличие от галогеналкилов последовательность расположения аналогов фторметана в ряду иная:



Эффективность CF_4 как ингибитора горения почти в 1,5 раза меньше CN_3F . Эффективность действия галогенводородов как ингибиторов горения уменьшается в ряду:



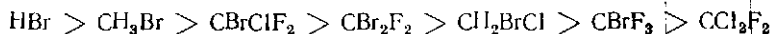
Для полного ингибирования горения гептан-воздушной смеси бромидом водорода требуется в 2,7 раза меньше, чем хлорида. Следует отметить, что эффективность действия HCl в гептан-воздушной смеси ниже, чем BF_3 и PCl_3 в той же смеси.

Действие ингибиторов горения можно оценивать по величине Φ_v (см. гл. 3). Ниже приведены значения Φ_v некоторых ингибиторов горения гексан-воздушной смеси:

Ингибитор горения	Φ_v	Ингибитор горения	Φ_v
PBr_3	39,0	$SbCl_3$	26,0
$POCl_3$	31,0	Cl_2	1,8

Хлор является самым неэффективным ингибитором горения для данной смеси. Подобные оценки (по концентрации ингибитора или Φ_v) приближены, так как при изменении системы «топливо — окислитель» изменяется эффективность действия ингибиторов горения. Например, по концентрации, необходимой до полного ингибирования горения, ингибиторы можно расположить:

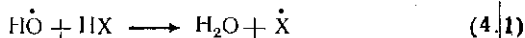
для метан-воздушной смеси в ряд:



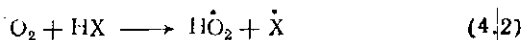
для гептан-воздушной смеси в ряд:



Сравнивать ингибиторы горения можно также по константам скорости и энергиям активации модельных процессов:

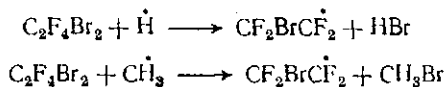


или



Константа скорости реакции (4.1) при использовании бромидов водорода на три порядка превышает константу скорости этой же реакции, но при использовании хлорида водорода [2, с. 65]. Энергии активации реакции (4.2) в случае применения HI , HBr , HCl имеют следующие значения: 2,0; 3,6; 5,1 МДж/моль. Следовательно более активным в реакциях, протекающих при горении полимеров, является иодид водорода.

Большинство из хлор- и бромсодержащих замедлителей горения разлагается с образованием хлорида (бромида водорода), например $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HCl}$. Образование HCl (HBr) происходит при взаимодействии в газовой фазе полностью бромированных или хлорированных замедлителей или ингибиторов горения с радикалами H^\cdot , CH_3^\cdot и другими углеводородными радикалами:



Аналогичные процессы с участием подобных радикалов в реакции с другими галогенированными углеводородами протекают с образованием галогенводородов или галогеналкилов, галогеналкенилов и других ингибиторов горения. Возможно образование радикалов CX_3 [2, с. 61]. В некоторых случаях термическое разложение замедлителей горения протекает с образованием более сложных галогенсодержащих продуктов. Например, хлорэндиковая кислота при высоких температурах [110] разлагается с образованием малеиновой кислоты и гексахлорпентадиена, а тот в свою очередь разлагается на более простые галогенсодержащие продукты.

Эффективность действия образующихся замедлителей горения определяется их физико-химическими характеристиками, например энергией разрыва связей $\text{X}-\text{X}$, $\text{H}-\text{X}$ или $\text{C}-\text{X}$, плотностью газа или жидкости (пара), температурой испарения (табл. 4.4).

Как видно из табл. 4.4. с уменьшением энергий связи в галогенводородах и галогенметилах увеличивается их плотность пара. Увеличение плотности негорючих газов у поверхности в начальный период поджигания приводит к уменьшению вероятности воспламенения материала. Изменение указанных параметров в ряду галогенводородов или галогеналкилов обусловлено изменением их ин-

Таблица 4.4. Некоторые физико-химические свойства галогенов, галогенводородов и галогеналкилов

Ингибитор	Молекулярная масса	Энергия связи, мДж/моль	Плотность, г/л	$T_{кип}$, °C
Фтор	38	154,66	1,696	-188,1
Хлор	71	242,02	3,214	-34,7
Бром	169	192,70	3102*	570
Иод	254	151,00	3960*	183
Фторид водорода	20	564,30	921*	19,5
Хлорид водорода	36,5	426,78	1,639	-84,0
Бромид водорода	80,92	362,41	3,645	-67,0
Иодид водорода	127,92	295,11	5,789	-35,8
Фторид метила	34,03	493,24	877*	-78,6
Хлорид метила	50,48	336,49	2,310	-23,7
Бромид метила	94,94	280,06	3,974	4,0
Иодид метила	141,93	218,87	2251*	42,5

* Плотность жидкости.

гибирующего действия на горение топливо-окислительных смесей (см. табл. 4.4). Однако сравнение ингибиторов из отдельных рядов по энергиям связи и плотности газа не приводит к совпадению с предложенными рядами ингибиторов горения по эффективным концентрациям в отдельных модельных системах. Например, бромид водорода ингибирует горение гептан-воздушной смеси лучше, чем бромид метила (см. табл. 4.3), а по значениям энергий связи C—X и плотности газа должна быть противоположная картина (см. табл. 4.4). В той же смеси бромид трифторметана более эффективен, чем иодид трифторметана, хотя энергия связи последнего меньше. Сопоставление веществ по отдельным физико-химическим показателям и эффективным концентрациям ингибиторов горения в модельных системах целесообразно проводить для приближенной, предварительной оценки их действия при выборе галогенсодержащих замедлителей горения. Как отмечалось ранее и видно из табл. 4.3, эффективность ингибиторов горения изменяется в зависимости от модельной системы топливо — окислитель. Образование тех или иных ингибиторов горения зависит от структуры замедлителей горения и характера их разложения. Большую роль на характер разложения замедлителей горения оказывает структура и состав матери-

ла. Например, для ряда полимерных материалов свободные радикалы и атомы галогенов, образующиеся при разрыве связей С—Х, могут способствовать как ингибированию, так и пинцированию термоокислительных процессов. В работе [148, с. 224—225] указывается на катализ процессов окисления полимеров паряду с ингибированием их горения в присутствии галогенов и галогенводородов. Это связано с образованием активных центров при отщеплении галогена и увеличением скорости поглощения кислорода. Отмечено, что с увеличением содержания галогена в материале ингибирующий эффект уменьшается. При образовании Cl_2 в процессе разложения полимера не происходит существенного изменения газификации или скорости горения. В работе [149] указывалось, что при $800^\circ C$ кривые газификации углерода в токе CO_2 в присутствии хлора и без него совпадают. Вместе с тем увеличение содержания хлора в материале, если в процессе разложения образуется Cl_2 , способствует термоокислительной деструкции.

Указанные выше ингибиторы горения образуются довольно часто при разложении алифатических замедлителей горения, содержащих галоген. Наибольшее число исследований посвящено термической и термоокислительной деструкции поливинилхлорида и поливинилиденхлорида, которые широко применяют в качестве замедлителей горения. Хотя по этим материалам имеется достаточно сведений, механизм их дегидрохлорирования окончательно не установлен.

Полагают [147, с. 43; 150, с. 176; 151], что при деструкции поливинилхлорида происходит отщепление хлорида водорода с образованием сопряженных двойных связей.

Нестабильность ПВХ вызвана структурными дефектами (концевые группы, разветвления, случайные ненасыщенности, окисленные структуры, примеси). Полиеновые структуры при достаточно большой длине цепочки (от пяти и более сопряженных двойных связей), обуславливают окрашивание материала, окрашивание можно объяснить также образованием кетонных групп. Процессы образования полиеновых цепочек и кетонных групп, как полагают [152], облегчают дальнейшее структурирование поливинилхлорида и образование кокса [152]. По данным этой работы в регулируемых условиях

разложения весь хлор в полимерах переходит в хлорид водорода. Плотность хлорида водорода (см. табл. 4.4) высока. Кроме того, при горении поливинилхлорида образуется вода, а также пары соляной кислоты [153]. Этим и объясняется сравнительно высокая эффективность хлорсодержащих алифатических замедлителей горения в полимерных материалах.

Разложение поливинилфторида или поливинилиденфторида (с выделением HF) происходит аналогично разложению ПВХ. Температуры разложения соответствующих фторсодержащих соединений выше, чем хлорсодержащих. Например, поливинилиденфторид стабилен до 300 °С, а ПВХ только до 200 °С. При температурах выше 350 °С из поливинилиденфторида выделяется основная масса фторида водорода и в полимере образуется сопряженная система связей. При термическом разложении сополимеров винилиденфторида и гексафторпропилена содержание в газовой фазе фторида водорода меньше, чем при разложении поливинилиденфторида. Увеличение содержания фторида водорода в газовой фазе происходит при повышении содержания водорода в сополимере или в присутствии азотсодержащих соединений (диаминов) [153]. При термоокислении концентрации компонентов в газовой фазе меняются, но галогенводороды неизменно присутствуют в газовых смесях, выделяющихся из материалов.

При термоокислительном разложении полностью галогенированных материалов, например политетрафторэтилена, образуются более сложные продукты. При температурах ниже 650 °С политетрафторэтилен разлагается с образованием фторангидрида угольной кислоты, который в предпламенной зоне может диспропорционировать на CO_2 и CF_4 [154]. Тетрафторметан ингибирует горение гептан-воздушной смеси подобно хлориду водорода, а соединения CF_3Cl и CF_3Br более эффективны по сравнению с хлоридом водорода и трихлоридом фосфора: предельные концентрации, при которых полностью прекращается горение гептан-воздушной смеси, для CF_3Cl и CF_3Br соответственно равны 12,3 и 6,1% (об.) (см. табл. 4.3).

Следовательно, наличие в материале фтора и брома или фтора и хлора может привести к более эффективному снижению его горючести.

Выделение бромидов водорода при разложении алифатических замедлителей горения сопровождается образованием в материале активных центров и сопряженных двойных связей.

Разложение ароматических галогенсодержащих замедлителей горения протекает по более сложным схемам с участием продуктов разложения полимерного материала. Результатом разложения, например гексабромбензола или гексахлорбензола, являются бромид или хлорид водорода соответственно [81, р. 35].

Воспламеняемость материалов зависит от температуры разложения замедлителей горения: она должна быть ниже температуры разложения материала, но выше температуры его переработки в изделия и при эксплуатации. При этом в начале воздействия огня образование плотного слоя негорючих газов у поверхности материала существенно влияет на уменьшение его воспламеняемости. Это обусловлено не только кинетикой разложения замедлителей горения, природой образовавшихся ингибиторов горения, но и процессами диффузии и другими физическими процессами, о которых будет сказано ниже.

4.3. ПРОЦЕССЫ СТРУКТУРИРОВАНИЯ, КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ ЗАМЕДЛИТЕЛЯМИ ГОРЕНИЯ

Введение галогенов, галогенсодержащих замедлителей горения наряду с ингибированием горения материалов в газовой фазе стимулирует образование кокса. Галогены в небольших количествах применяют при карбонизации ряда полимеров и получении из них углеродных материалов. При изучении эмиссионных спектров пламени ($\text{CO} + \text{Br}_2 + \text{воздух}$) было обнаружено [155] образование углеродных частиц. Это объясняется тем, что бром является катализатором в реакции $2n\text{CO} \rightarrow \text{C}_n + n\text{CO}_2$. Образование углерода объясняется активностью галогенов и легкостью адсорбирования их на поверхности материала.

Сильное тормозящее действие на горение углерода при 2000°C оказывают небольшие добавки хлора [149]. Выход углеродного остатка при горении вискозного волокна в среде хлорида водорода в 1,5—2,0 раза больше, чем в атмосфере азота. Причем процессы структурообразования в среде хлорида водорода происходят при бо-

Таблица 4.5. Выход углеродного остатка при термическом разложении (975 °С) вискозного волокна в среде азота в присутствии некоторых галогенсодержащих веществ (катализаторов) [117, с. 109]

Катализаторы	Выход углеродного остатка, % (от теоретического)	Катализаторы	Выход углеродного остатка, % (от теоретического)
Без катализатора	36,2	Без катализатора	51,2*
SO ₂ Cl	51,7	NH ₄ Cl	88,3
POCl ₃	57,9	PCl ₃	74,2*
HCl	60,7		

* В среде воздуха.

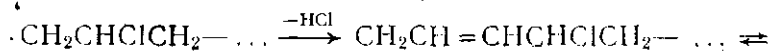
лее низких температурах, чем в среде азота. Аналогично действуют соляная кислота и ее соли (табл. 4.5).

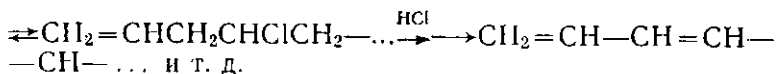
Как видно из табл. 4.5, наибольший выход углеродного остатка характерен для вискозных волокон, пропитанных растворами хлорида аммония и фосфора. Известно применение хлоридов некоторых металлов в качестве катализаторов образования углеродных материалов. Хлориды металлов используют также при получении графитоподобных веществ из каменноугольного сырья или ароматических углеводородов. Например, в работе [156] описано образование графитоподобных веществ из ароматических углеводородов в присутствии системы AlCl₃—KCl—NaCl (3 : 1 : 1). Выход углеродного остатка для большинства из исследуемых соединений составляет 50—90% (в зависимости от структуры исходного соединения). Подобных примеров образования графитоподобных веществ, коксовых остатков из полимеров, каменноугольного сырья и индивидуальных ароматических углеводородов можно привести много. Однако механизм действия галогенов, галогенводородов, галогенидов металлов и других галогенсодержащих соединений в процессах карбонизации и графитации не выяснен. Отмечены только некоторые закономерности, близкие к закономерностям, определенным при снижении горючести полимерных материалов. Конечно можно более сложные процессы, какими являются горение, пиролиз, карбонизация, графитация, разбить на более простые.

Считают [2, с. 25], что коксообразование при горении полимерных материалов обусловлено протекающими при этом реакциями окисления, дегидратации, дегидрирования, циклизации, циклополимеризации, циклополиконденсации и др.

Согласно [157, с. 526, 527], хлорид и бромид водорода катализируют процессы дегидратации, а элементарный водород, который образуется при разложении подосодержащих замедлителей горения, катализирует реакции, протекающие с отщеплением воды и оксида углерода. Причем скорости процессов дегидратации увеличиваются при замене хлорида водорода на бромид, подвид и водород. Например, реакция дегидратации изопропанола при 440°C протекает в 25 раз быстрее в присутствии бромид водорода, чем хлорида.

Многие из ингибиторов и замедлителей горения относятся к кислотам или основаниям Льюиса (пентахлорид фосфора, трибромид фосфора, хлорид аммония, бромид аммония, трихлорид фосфора, окситрихлорид фосфора, оксихлорид серы, соляная кислота, хлориды алюминия, железа, олова и другие хлориды металлов) и являются катализаторами процессов карбонизации. Тетрахлорид олова, являясь кислотой Льюиса, способствует повышению температуры воспламенения пропан-воздушной смеси, проявляя свойства ингибитора горения [158]. В табл. 4.6 приведены реакции, катализируемые галогенсодержащими веществами. Указанные в табл. 4.6 реакции возможны при разрушении ряда полимерных материалов, содержащих соответствующие замедлители горения. На поверхности материала при этом образуется сравнительно плотный защитный коксовый слой. Процесс коксообразования наиболее полно исследован при пиролизе и горении огнезащитных целлюлозы, поливинилхлорида и фенолформальдегидной смолы. Процесс коксования поливинилхлорида зависит от дегидрохлорирования, в свою очередь на скорость дегидрохлорирования оказывают влияние образующиеся полиеновые группировки и ароматические фрагменты [147, с. 43]. При этом скорость дегидрохлорирования связывают с числом активных центров, ответственных за реакцию роста полиеновых систем. Процесс образования полиеновых цепочек можно представить следующей схемой: $\text{CH}_2\text{CHCl} \cdot$





В пользу радикально-цепного механизма образования полиеновых цепей свидетельствует рост дегидрохлорирования в присутствии свободно-радикальных инициаторов, органических перекисей. Кстати введение органических перекисей способствует снижению горючести ПВХ и росту огнестойкости материалов на его основе. Известно, что скорость дегидрохлорирования ПВХ уменьшается в присутствии хлорида железа. Это соединение катализирует процессы циклизации и сшивания и в то же время ингибирует цепной процесс дегидрохлорирования.

Хлориды железа могут образоваться при взаимодействии хлорсодержащих активных частиц с применяемыми в качестве замедлителей горения оксидами железа. Аналогичное взаимодействие возможно между солями или оксидами цинка и хлорсодержащими частицами с образованием хлоридов цинка, которые образуют комплексные соединения и подобно катализаторам Фриделя — Крафса катализируют процессы циклизации (образуются циклические системы с сопряженными двойными связями).

Коксообразование в целлюлозе, содержащей замедлители горения, обусловлено каталитическими процессами дегидратации и конденсации, которые начинаются при 250 °С. В присутствии замедлителей горения интенсивно протекает дегидратация: выделение воды при пиролизе возрастает в 2 раза, а реакции образования левоглюкозана подавляются (из дегидратированной целлюлозы левоглюкозан не образуется) [117, с. 53]. В присутствии хлорида алюминия из левоглюкозана получается полимер уже при 95 °С. При пиролизе трихлорид алюминия влияет только на изменение массы материала: потери массы в этом случае в 1,5 раза меньше по сравнению с необработанной целлюлозой. Однако этот замедлитель горения очень слабо влияет [117, с. 66, 68] на теплоту $\Delta H_{\text{пир}}$ и энергию активации пиролиза:

	$\Delta H_{\text{пир}}$, кДж/кг	Потери массы, %	Энергия активации, кДж/моль
Необработанная целлюлоза	367,8	15	138,4—147,1
Целлюлоза, содержащая 2% $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	363,7	10	135,4—139,6

Таблица 4.6. Галогенсодержащие катализаторы некоторых реакций процессов коксообразования [157, с. 229, 250, 378, 471, 526, 533]

Катализатор	Исходные вещества	Получаемый продукт	Условия проведения реакции
Дегидратация			
HCl, HBr	Изопропанол	Пропилен	Газовая фаза, 440 °C
HI	трет-Бутанол	Бугилен	Газовая фаза, 315—425 °C
I ₂	трет-Пентанол	Триметилэтилен	Около 100 °C, 24 ч
AlCl ₃	γ-Фенилмасляная кислота	Тетралон	25 °C
Дегидратация, протекающая совместно с другими процессами			
PBr ₃	Мочевина с ацетоуксусным эфиром	Метилурацил, этанол, H ₂ O	Слабый, вакуум, 24 ч
Отщепление CO			
AlCl ₃ — HCl (10%)	n-Оксибензальдегид	Фенол	80 °C, бензол, 2 ч
Полимеризация, поликонденсация			
AlCl ₃	Левоглюкозан	Полимер	95 °C, диоксан, 55 ч
SnCl ₄	Хлорметилнафталин	Полимер + HCl	20 °C (начало реакции)
PBr ₃ , PCl ₃ , PCl ₅ , POCl ₃ , PI ₃	Циклопентадиен	Полимер	20—25 °C, скорость реакции мала
AlCl ₃ — CuCl ₂	Бензол	Полифенил + H ₂	36—37 °C, 0,5 ч
AlCl ₃	Бензол совместно с пивиниловым спиртом	Полимер + H ₂ O	80—90 °C

Коксование фенолформальдегидной смолы в присутствии замедлителей горения протекает более интенсивно, поскольку уже сам полимер пиролизуется с образованием до 52—54% углеродного остатка при 800—1200 °С. Замедлители горения, образующие при разложении катализаторы дегидратации, приводят к образованию на поверхности материала прочных, плотных коксов; в ряде случаев — к образованию ориентированных коксов, что позволяет соответствующим образом прогнозировать долю каталитических процессов структурирования при горении.

4.4. ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, СОПУТСТВУЮЩИЕ ГОРЕНИЮ ОГНЕЗАЩИЩЕННЫХ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Галогенсодержащие замедлители горения играют существенную роль в химических процессах, протекающих в газовой и твердой фазах: в газовой фазе — ингибирование процессов горения; в твердой — катализ процессов коксообразования. При этом большую роль играют процессы образования новых фаз, фазовые переходы, тепло и массоперенос в материале. В зависимости от материала, замедлителя горения и условий горения на поверхности материала возможно образование: 1) расплавленного слоя и затем слоя пористого кокса; 2) смеси расплава материала и коксового слоя (пленки), а затем расплава с пузырьками газа; 3) слоя кокса с пузырьками газа и под ним слоя кокса с меньшей температурой; 4) слоя кокса на основе графитоподобных веществ, переходящих последовательно в твердую фазу материала. В результате таких изменений в поверхностном слое происходят изменения теплофизических и электрических свойств материала, сопровождающиеся тепловыми эффектами. Они обусловлены как химическими превращениями, так и фазовыми переходами, образованием легколетучих продуктов и их испарением, образованием твердых растворов продуктов пиролиза в материале и их фазовыми переходами. Например, в работе [159] показано, что эффективные замедлители горения в определенных условиях образуют твердые растворы с полимерной матрицей. При этом меняются теплофизические свойства и структура материала.

Изменение структуры полимерного композиционного материала с введением замедлителей горения при образовании твердых растворов сопровождается ростом плотности материала. Обычно увеличение плотности упаковки макромолекул и плотности материала приводит к увеличению его огнестойкости. В частности с увеличением плотности трехмерных полиэфигов, в которых в качестве замедлителей горения использовали поливинилхлорид или галогенсодержащие соединения, увеличивалась их огнестойкость. При тепловых ударах и горении композиционные и галогенсодержащие материалы изменяют свои свойства вследствие структурирования в поверхностных слоях материала. При образовании в зоне пиролиза графитоподобных веществ резко уменьшается электросопротивление, возрастает теплопроводность этих слоев. В свою очередь от структуры поверхностных слоев зависит теплоперенос в материале. Прогрев поверхностных слоев приводит к структурированию глубоких слоев материала и в ряде случаев к изменению их состава. Последнее обусловлено диффузией галогенсодержащих частиц из материала в предпламенную зону. Установлено [146], что в газовой фазе содержание брома при горении бромсодержащих огнезащитных полиэфигов превышает концентрацию брома в твердом остатке. Во внутренних слоях материала содержание брома уменьшается. В работе [127] отмечена диффузия галогенсодержащих частиц из внутренних слоев трехмерных полиэфигов при их горении. Уменьшение хлора в этих слоях достигает существенных значений: от первоначального содержания хлора уменьшение составляет 20—25%.

Диффузия галогенсодержащих частиц в поверхностную зону и их испарение с поверхности приводит к увеличению пористости и трещин в поверхностном слое. За счет этого возможно уменьшение теплопроводности и увеличение электросопротивления. При образовании сплошного углеродного слоя наблюдается резкое увеличение теплопроводности и снижение электросопротивления начиная с 600°C, что соответствует второму этапу структурных превращений материала [117, с. 106]. Испарение в газовую фазу замедлителей горения, содержащих галогены, происходит, судя по данным табл. 4.7, задолго до достижения этих температур.

Т а б л и ц а 4.7. Температуры испарения и разложения некоторых замедлителей горения

Замедлитель горения	Температура испарения, °С	Замедлитель горения	Температура испарения, °С
FeCl ₃	303 (возгоняется)	AlCl ₃	181 (возгоняется)
AlBr ₃	264	PCl ₃	75
PCl ₅	159 (возгоняется)	POBr ₃	193
POCl ₃	107	C ₆ Cl ₆	309 (742 мм рт. ст.)
C ₂ Cl ₆	187 (возгоняется)	CCl ₃ OH	309 (754 мм рт. ст.)

Большинство замедлителей горения испаряется и разлагается при температуре ниже 350 °С, при которой обычно начинают интенсивно разрушаться многие полимерные материалы. Образующиеся при превращениях замедлителей горения ингибиторы горения сложного строения также разрушаются при невысоких температурах. Например, для четыреххлористого углерода критическая температура разложения равна 283,2 °С, а для дифтордихлорметана — 111,8 °С. Теплоты испарения этих соединений достигают соответственно 192 и 183,3 кДж/кг, а концентрации, достаточные для полного ингибирования горения гептан-воздушной смеси, равны — 11,5 и 14,9% (об.).

Разложение замедлителей горения сопровождается фазовыми переходами, поэтому на термограммах полимеров, содержащих замедлители горения, возможны эндотермические эффекты. Эндотермические эффекты связывают с процессами, протекающими с замедлителями горения или с их участием, такими, как дегидратация и испарение воды, а также с испарением продуктов распада замедлителей горения и другими процессами, для которых характерны фазовые переходы и превращения замедлителей горения. Обычно эндотермические эффекты наблюдаются до 200 °С, с повышением температуры начинают преобладать экзотермические. Появление последних обусловлено термоокислением материала и процессами структурирования. Термолиз некоторых материалов протекает с большим выделением тепла. Термолиз полибутадиена в присутствии бромсодержащих замедлителей горения при температуре около 350 °С яв-

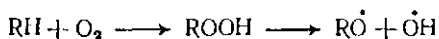
ляется экзотермическим процессом; температура возрастает примерно на 100°C. При этом происходит образование ароматических соединений [160].

4.5. СНИЖЕНИЕ ГОРЮЧЕСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИМИ ЗАМЕДЛИТЕЛЯМИ ГОРЕНИЯ

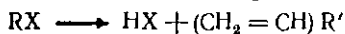
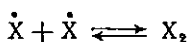
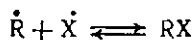
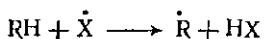
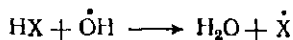
Действие галогенсодержащих замедлителей горения в основном происходит в предпламенной и поверхностной зонах, в меньшей степени в зоне пиролиза.

В предпламенной зоне за счет продуктов распада замедлителей горения протекает ингибирование горения. При ингибировании процессов в газовой фазе протекают следующие реакции:

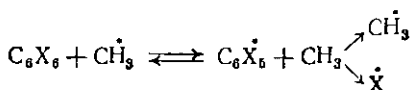
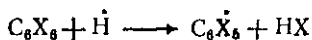
стадия окисления

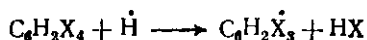
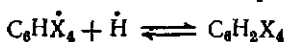
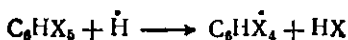
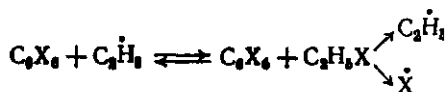


стадии ингибирования



Возможны и другие элементарные реакции ингибирования в предпламенной зоне с участием более сложных, чем галогенводороды, частиц. При этом в результате термических превращений материала и замедлителей горения могут образоваться горючие галогенсодержащие соединения, имеющие небольшие температуры вспышки и самовоспламенения. Например, при взаимодействии гексагалогенбензола с продуктами распада полиолефинов кроме галогенводородов образуются галогеналкилы, галогеналкилены и галогенбензолы:





В табл. 4.8 приведены значения температуры вспышки некоторых ингибиторов горения, содержащих хлор и бром.

Наиболее горючими оказались хлорсодержащие замедлители горения с низкими температурами вспышки; бромированные аналоги этих соединений не воспламеняются.

Вследствие образования негорючих газов в предпламенной зоне температура в ней ниже температуры пламени. При этом концентрация горючих газов в предпламенной зоне уменьшается до значений, ниже которых они с трудом воспламеняются. Это оказывает влияние на скорость воспламенения и затем на скорость горения материала.

В зоне пиролиза и поверхностной зоне происходит разложение замедлителей горения с образованием гало-

Таблица 4.8. Температура вспышки для некоторых галогенсодержащих ингибиторов горения

Соединение	Температура вспышки, °C	
	хлор	бром
Галогенметил	333	Нет вспышки
Галогенэтил	—50	То же
Галогенвинил	—78	»
Галогеналлил	—29	—
Дигалогенметан	—14	Нет вспышки
1,2-Дигалогенэтан	9	То же
Тригалогенпропан	Нет вспышки	»
Галогенбензол	29	50
Дигалогенбензол	60	—

генсодержащих частиц (HX , $\dot{\text{X}}$, CX_2 и др.), принимающих участие в процессах ингибирования в предпламенной зоне. Одновременно образуются активные центры, участвующие в процессах полимеризации, циклизации и структурирования с выделением тепла.

Для ряда материалов, содержащих галогенсодержащие замедлители горения, описан общий процесс горения. Авторы работы [161] считают, что разложение ПВХ под действием огня протекает в несколько стадий:

1) повышение температуры материала; 2) разложение (при температуре разложения образуются смеси горючих и негорючих газов; твердые частицы — дым и жидкие капли — туман; расплав и кокс); 3) окисление горючих газов (их воспламенение); 4) нагрев материала и его превращения за счет тепла, выделяющегося при горении. Таким образом в результате горения ПВХ образуются кокс, зола, мелкие частицы дыма, диоксид углерода, оксид углерода, вода, хлорид водорода. ПВХ, содержащий замедлители горения, разлагается при более высоких температурах ($250 \pm 50^\circ\text{C}$) [152].

Процесс горения полимеров усложняется в присутствии замедлителей горения. Обычно замедлители горения образуют с материалом трудноразделимую смесь, которая при нагревании расплавляется; наблюдается выделение замедлителей горения из материала. В ряде случаев возможно образование твердых растворов или химическое взаимодействие замедлителей горения с материалом (химическая модификация). В этом случае диффузия замедлителей горения затруднена и только при разложении фрагментов, участвующих в замедлении горения, возможна диффузия образующихся галогенсодержащих частиц в поверхностную и предпламенную зоны. При горении вследствие активации отдельных участков полимера продуктами разрушения замедлителей горения могут происходить такие процессы, как: структурирование и коксообразование материала, образование радикальных частиц и низкомолекулярных летучих легковоспламеняемых веществ.

Схема, представленная на рис. 4.3, является приближенной и не отражает всех явлений и процессов, протекающих при горении и затухании галогенсодержащих полимерных материалов.

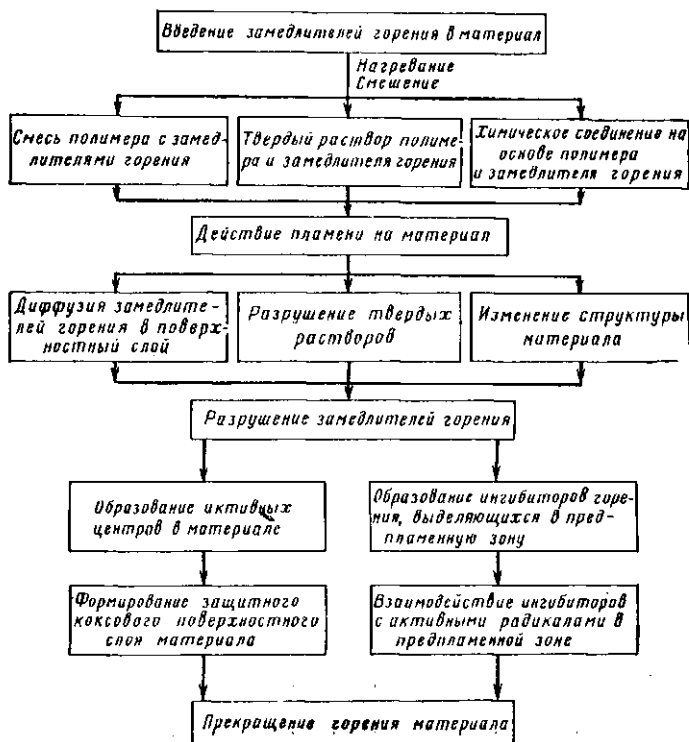


Рис. 4.3. Схема процессов, происходящих при воздействии пламени на материал, содержащий замедлители горения.

Образование плотного сплошного защитного коксового поверхностного слоя у галогенсодержащих полимерных материалов затруднено из-за выделения в газовую фазу большого количества галогенсодержащих частиц. Насыщение поверхностного слоя материала низкомолекулярными галогенсодержащими соединениями содействует плавлению поверхностного слоя, наряду с коксованием. В связи с этим считают, что галогенсодержащие замедлители горения наиболее эффективны в предпламенной зоне [81]. Такое мнение подтверждается модельными экспериментами при гашении пламени галогенсодержащими ингибиторами горения и тушащими составами, содержащими подобные ингибиторы.

4.6. ТОКСИЧНОСТЬ ГАЗОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ГОРЕНИИ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

При разложении большинства хлорированных или бромированных полимерных материалов образуются хлориды или бромиды водорода. Вместе с тем в продуктах неполного сгорания материала могут содержаться: оксид углерода и галогенированные углеводороды. Кроме того, при горении полимерных материалов, содержащих азот, в газовой фазе возможно присутствие цианистого водорода. Горение галогенсодержащих полимерных материалов сопровождается выделением большого количества дыма.

Выделение дыма в процессе горения галогенированных полимерных материалов выше, чем при их тлении, что объясняется большой скоростью выделения галогенсодержащих частиц из материала. Даже при умеренном нагревании в процессе переработки некоторые материалы начинают деструктурировать. Отмечено [162, с. 193], что при переработке ПВХ методом экструзии при 180 °С материал разрушается с образованием смеси, следующего состава (мг/м³):

Хлорид водорода	3—8
Хлорорганические соединения (в пересчете на дихлорэтан)	300—400
Органические соединения (в пересчете на СО ₂)	5200—20 000
Карбонильные соединения (в пересчете на ацетон)	64—1254

Предельно допустимая концентрация хлорида водорода в воздухе составляет 5 мг/м³, а хлорида винила — 30 мг/м³. Следовательно, уже при переработке ПВХ в воздухе возможно превышение предельно допустимых концентраций этих соединений. Обычно при горении бромсодержащих полимеров основным летучим продуктом в смеси газов является бромид водорода. Бромид водорода более токсичен, чем хлорид водорода.

В работе [163] показано, что разрушение бромсодержащего полистирола, в который введены декабромдифенил или декабромдифениловый эфир, зависит от условий горения. При непламенном горении оба замедлителя горения испаряются из материала. При горении в пламени горелки образуется бромид водорода, причем концентрация его возрастает от нуля в поверхностной зоне до максимальных значений вблизи фронта пламени.

В некоторых случаях, в зависимости от вида материала и условий горения, возможно выделение хлора или брома. Ранее указывалось на вероятность образования галогеналкилов, галогенангидридов кислот. При разложении полностью галогенированных веществ возможно образование продуктов типа COX_2 и CX_4 . Токсичность таких продуктов сравнительно высока. Предельно допустимая доза фосгена, например, равна $0,5 \text{ мг/м}^3$.

В работе [164] указывалось на усиление токсического действия некоторых компонентов (например, хлорида водорода) газовой смеси другими компонентами (диоксидом углерода), входящими в ее состав.

Таким образом, галогенсодержащие соединения (бром- и хлорсодержащие) являются эффективными замедлителями горения полимерных материалов, действующие в основном как ингибиторы горения в предпламенной зоне. В зоне пиролиза и поверхностной зоне они проявляют свойства катализаторов коксования при небольших концентрациях. Повышение содержания галогена в материале стимулирует термоокислительную деструкцию материала. За счет высоких скоростей выделения галогенсодержащих частиц на поверхности материала образуются поры и трещины, а в газовую фазу выделяется много дыма и токсичных газов высокой плотности, которые предохраняют материалы от сгорания.

Для снижения токсичности и количества выделяющегося дыма, а также предотвращения диффузии замедлителей горения из материала (при умеренном нагревании) применяют стабилизаторы, которые вводят в материалы совместно с галогенсодержащими соединениями.

Для большинства материалов используют галогенсодержащие замедлители горения вместе с фосфор- или металлсодержащими соединениями.

Образовавшиеся галогениды металлов проявляют свойства катализаторов коксования, способствуя снижению горючести и пожароопасности материалов.

СВОЙСТВА И МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ ГОРЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕМЕНТЫ V ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

5.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ ГОРЕНИЯ

Замедлители горения этой группы представляют собой обширный класс веществ, среди которых выделяют как основные замедлители горения, так и синергисты. Действие этих веществ проявляется в твердой фазе (в зоне пиролиза и поверхностной зоне), в которой они играют роль ингибиторов термоокисления и катализаторов коксования. Как ингибиторы горения в предпламенной зоне рассмотренные вещества проявляют себя слабо.

В качестве замедлителей горения, содержащих элементы V группы Периодической системы, наиболее широкое применение (благодаря их высокой эффективности) получили фосфор- и сурьмусодержащие вещества. Азот-, мышьяк- и висмутсодержащие соединения используют в меньшей степени. Ограниченное применение находят соединения подгруппы ванадия. В табл. 5.1 приведены замедлители горения, содержащие различные элементы V группы и указано их применение в полимерах. Наибольшее количество соединений, разнообразных по химической структуре, известно среди фосфор- и азотсодержащих замедлителей горения, поскольку эти классы соединений наиболее изучены.

Согласно приведенной в гл. 2 классификации, фосфор- и азотсодержащие вещества можно отнести к первичным или основным замедлителям горения, а сурьму-, мышьяк-, висмут- и ванадийсодержащие вещества — к синергистам. Красный фосфор, галогенированные фосфаты, трехокись сурьмы являются замедлителями горения общего назначения. Большую часть из приведенных в табл. 5.1 замедлителей горения используют для снижения горючести и повышения огнестойкости отдельных видов материалов или классов полимеров. По сравнению

с галогенсодержащими замедлителями горения, в которых содержание галогена должно быть выше 50%, содержание элемента в фосфор-, азот- и некоторых сурьмосодержащих соединениях обычно ниже 40% (см. табл. 4.1 и 5.1). Многие из этих соединений являются достаточно эффективными. Некоторые из них применяются вместе с основными замедлителями горения такими, как галоген- или фосфорсодержащие вещества.

Эффективность замедлителей горения можно оценивать по содержанию в них элемента, при котором происходит самозатухание материала. Для достижения эффекта самозатухания материалов (в зависимости от структуры и состава) в них рекомендуется вводить: фосфора около 5%, азота не менее 12%, сурьмы (в зависимости от материала) от 1,6 до 12,5%. Чтобы получить одинаковый эффект самозатухания, содержание фосфора в полуретанах можно снизить до 1,5%, в то время как в эпоксидных смолах его необходимо повысить до 6%. Содержание сурьмы в замедлителе горения зависит от содержания галогена в материале и характеризуется атомным соотношением галогена к сурьме (табл. 5.2). Для достижения эффекта самозатухания в бромсодержащие материалы требуется ввести меньшее количество сурьмы, чем в хлорсодержащие. Высокие значения величин атомных соотношений галоген — сурьма указывают на проявление синергических свойств оксида сурьмы. Однако в полиакрилатах, полистироле, полиуретанах, полиамиде 6 и эпоксидных смолах эти соотношения меняются от 1,5 до 3, что указывает на образование галогенидов сурьмы из исходного триоксида сурьмы. Содержание азота в трудногоряемой мочевиноформальдегидной смоле равно 30%, а в полиамиде — 12%. Большинство неорганических соединений азота содержит активные группировки с другими элементами, которые ингибируют горение или катализируют коксование. Возможность введения в материалы тех или иных замедлителей горения (см. табл. 5.1) обусловлена их растворимостью, температурами плавления и разложения замедлителей горения, а также температурами разложения материалов. Ниже приведены свойства некоторых замедлителей горения (табл. 5.3).

Как видно из таблицы трикрезилфосфат должен хорошо совмещаться с полистиролом, так как он легко

Таблица 5.1. Применение некоторых замедлителей горения в полимерах и материалах

Замедлители горения			Полимер, материал
название	структура	содержание элемента V группы, %	
Азотсодержащие соединения			
Соли аммония, производные амидофосфорных кислот, фосфазены			
Бромид аммония	NH_4Br	N—14,3	Полivinилхлорид, полиамиды, акриловые полимеры
Хлорид аммония	NH_4Cl	N—26,2	
Сульфат аммония	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	N—21,2	Полиолефины, полнурстаны
Карбонат аммония	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	N—29,2	Акриловые полимеры
Фосфорнокислый однозамещенный аммоний	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	N—12,2 P—27,0	Ненасыщенные полиэфиры, полиуретаны, акриловые полимеры
Фосфорнокислый двузамещенный аммоний	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	N—21,2 P—23,5	Ненасыщенные полиэфиры, полнурстаны, акриловые полимеры
Гидрооксид аммония	NH_4OH	N—40,0	Акриловые полимеры, полнуретаны
Триамид фосфорной кислоты	$\text{P}(\text{O})(\text{NH}_2)_3$	N—44,0 P—32,6	Полиамиды, целлюлозные материалы
Диамидофосфорная кислота	$\text{HOP}(\text{O})(\text{NH}_2)_2$	N—29,2 P—32,3	Полиамиды, целлюлозные материалы

Цианид меди

Фосфонитрилхлориды

Амиды, производные гуанидина гетероциклические соединения

Гуанидин

Гуанидин карбонат

Симм Триазин

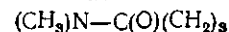
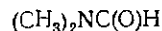
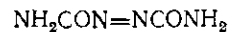
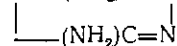
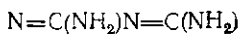
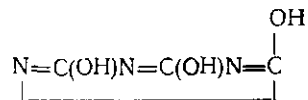
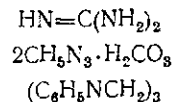
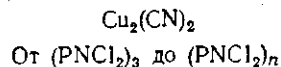
Циануровая кислота

Мсламин

Азодикарбамид

Диметилформамид

N-Метилпирролидон



N—15,6

P—26,7

N—12,1

N—71,2

N—25,6

N—13,3

N—32,6

N—66,7

N—48,3

N—19,2

N—14,1

Поливинилхлорид

Поливинилхлорид, целлюлозные материалы

Полнуретаны, полиолефины

»

Ненасыщенные полиэфиры, полиуретаны, целлюлозные материалы

Полнуретаны

Ненасыщенные полиэфиры, фенолформальдегидные полимеры

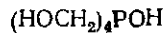
Полиолефины

Поливинилхлорид

Поливинилхлорид

Замедлители горения			Полимер. материал
название	структура	содержание элемента V группы, %	
Фосфорсодержащие соединения			
Неорганические соединения фосфора			
Фосфор красный, черный, фиолетовый	P_4	P—100	Большинство пластмасс
Фосфорная кислота	H_3PO_4	P—31,6	Целлюлозные материалы феноло- и мочевиноформальдегидные смолы, полиуретаны, полиэферы
Метафосфорная кислота	HPO_3	P—38,8	То же
Фосфат магния	$Mg_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	P—18,5	Акриловые полимеры
	$Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	P—15,2	
Фосфат никеля, октагидрат	$Ni_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	P—12,2	Полиуретаны
Трихлорид фосфора	PCl_3	P—22,5	Акриловые полимеры
Трибромид фосфора	PBr_3	P—11,4	Акриловые полимеры
Органические соединения фосфора			
Тригидроксиметилфосфиноксид	$(HOCH_2)_3P=O$	P—22,1	Целлюлозные материалы, феноло- и мочевиноформальде-

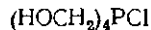
Тетрагидроксиметилфосфоний гидроксид



P—18,0

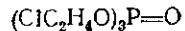
гидные смолы, полууретаны, эпоксидные смолы

Тетраоксиметилфосфоний хлорид



P—16,3

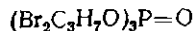
Трихлорэтилфосфат



P—10,9

Полууретаны, полиолефины, полистирол и др. полимеры

Три-2,3-дибромпропилфосфат



P—4,4

Полиолефины, полистирол, полууретаны, полиметилметакрилат и др. полимеры

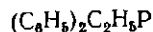
Трифенилфосфин



P—11,8

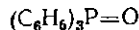
Полиалкиленароматические эфиры

Дифенилэтилфосфин



P—14,5

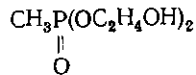
Трифенилфосфиноксид



P—11,2

Полиалкиленароматические эфиры

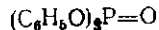
Бис(оксиптил)метилфосфонат



P—12,7

Полууретаны, фенол- и мочевиноформальдегидные смолы, целлюлозные материалы

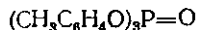
Трифенилфосфат



P—9,5

Полистирол, поливинилхлорид, полиакрилонитрил, мочевиноформальдегидные смолы, полиэфиры

Трикрезилфосфат

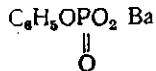


P—8,4

Трифенилфосфит

P—10,0

Бариевая соль монофенилфосфорной кислоты



P—13,8

Поликарбонат

Трис(1-бром-3-хлоризопронил)фосфат



P—5,5

Полууретаны, полистирол

Замедлители горения			Полимер, материал
название	структура	содержание элемента V группы, %	
1,2-Дихлорпропил-бис(хлорфенил) фосфат	$\begin{array}{c} \text{Cl}_2\text{C}_3\text{H}_5\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagup \\ (\text{ClC}_6\text{H}_4\text{O})_2 \end{array}$	P—7,2	Полиэферы, полистирол
Соединения мышьяка			
Триоксид мышьяка	As_2O_3	As—75,8	Полиолефины
Трисульфид мышьяка	As_2S_3	As—61,0	»
Пентаоксид мышьяка	As_2O_5	As—65,2	Поливинилхлорид, полиолефины
Пентасульфид мышьяка	As_2S_5	As—48,4	»
Трихлорид мышьяка	AsCl_3	As—41,3	Полиуретаны Полиэферы
Соединения сурьмы			
Триоксид сурьмы	Sb_2O_3	Sb—83,5	Большинство пластмасс
Трихлорид сурьмы	SbCl_3	Sb—53,3	Полистирол, полиэферы, полиэтилен, полиуретаны
Трифенилсурьма	$\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	Sb—34,5	Полиэферы, полиолефины, полистирол, поливинилхлорид
Трифенилдихлорид сурьмы	$\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$	Sb—28,7	
Дифенилхлорид сурьмы	$\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$	Sb—39,1	

Этилдифенилсульфид сурьмы	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{S} \\ \diagdown \\ \text{Sb} \\ \diagup \\ (\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2 \\ \text{Sb}_2\text{S}_3 \end{array}$	Sb—30,4	Поливинилхлорид, полиолефины
Сульфид сурьмы		Sb—71,7	Полиолефины, поливинилхлорид
Диметилакрилат сурьмы	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{SbOCCH}=\text{CH}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	Sb—54,7	Полистирол, акриловые полимеры

Соединения висмута

Оксид висмута	$\text{BiO}; \text{Bi}_2\text{O}_3$	Bi—92,9 Bi—89,7	Полиолефины, полиэфиры, резины
Хлорид висмута	$\text{BiCl}_2; \text{BiCl}_3$	Bi—74,6 Bi—66,2	Поливинилхлорид

Соединения ванадия

Ванадат натрия	NaVO_3	V—41,8	Целлюлозные материалы
Триоксид ванадия	V_2O_5	V—68,0	Полиэфиры, эпоксидные смолы

растворим в бензоле (действительно его широко применяют в полистироле и в полимерах подобного класса). Температура разложения трикрезилфосфата (410°C) выше температуры полураспада некоторых полимеров ($T_h = 364^\circ\text{C}$). Поэтому трикрезилфосфат обычно применяют совместно с галогенсодержащими соединениями, присутствие которых снижает температуру его разложения.

Дициандиамид можно использовать для огнезащитной обработки целлюлозных материалов без каких-либо добавок, снижающих горючесть, так как температура его разложения (205°C) ниже температуры начала разложения целлюлозы (280°C) и температуры ее полураспада (330°C).

Таким образом, зная свойства замедлителей горения и температуры разложения материала, можно приближенно определить степень участия этих соединений в процессах, протекающих в зоне пиролиза и в поверхностной зоне горения материала. Оценить эффективность действия замедлителей горения можно только путем сопоставления их ингибирующей и каталитической способности в этих процессах, изучая также процессы тепло- и массопереноса.

Таблица 5.2. Необходимое содержание сурьмы и атомные соотношения галогена к сурьме в некоторых самозатухающих материалах

Самозатухающий материал	Необходимое содержание Sb, %		Атомное соотношение	
	в хлорсодержащем материале	в бромсодержащем материале	Cl/Sb	Br/Sb
Полиолефины	4,2	2,5	5,5	3
Полвинилхлорид	4,2—10,9	—	15	—
Полиакрилаты	—	2,5	—	2,5
Полиакрилонитрил	1,7	1,7	13,7	4,5
Полистирол	5,8	5,8	3	1,5
Сополимеры АБС	4,2	—	4,8	—
Полиуретаны	3,3	2,1	3	1,5
Полиэфиры	1,7	1,7	27,4	6
Полиамид 6	8,4	—	2,1	—
Эпоксидные смолы	—	2,5	—	2,5
Целлюлозные материалы	10—12,5	—	3	—

Таблица 5.3. Температуры плавления $T_{пл}$ и растворимость P в органических растворителях некоторых замедлителей горения, содержащих азот и фосфор

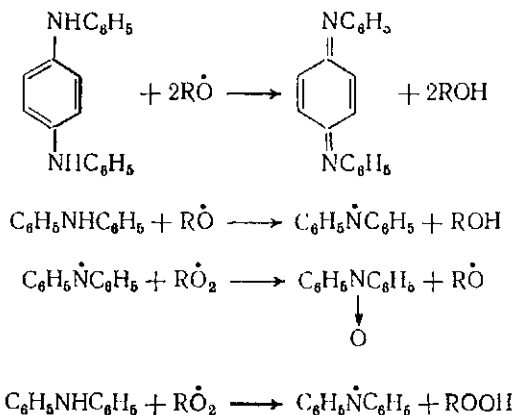
Соединение	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	P	Растворитель
Хлорид аммония	337,6 (возгоняется)	—	P	Спирт
Фосфорнокислый однозамещенный аммоний	190	—	P HP	H ₂ O Ацетон
Триамид фосфорной кислоты	Разлагается	—	P	Спирт
Триазин	141	185	P	Бензол, толуол
Циануровая кислота	>360	Разлагается	P	Спирт, диэтиловый эфир
Меламин	<250	Возгоняется	MP	Спирт
Гуанидин	50	—	XP	Спирт
Дициандиамид	205	Разлагается	P	Спирт, диэтиловый эфир
Трифенилфосфат	49	245/11	P	Спирт, диэтиловый эфир
Трикрезилфосфат	—	410 (разлагается)	XP	Бензол Спирт, диэтиловый эфир,
Этилендихлорэтилфосфонат	101	—	P	бензол Спирт, ацетон

Примечания: 1. Буквы в графе растворимость обозначают: P — растворяется, HP — не растворяется, MP — малорастворимый, XP — хорошо растворимый. 2. $T_{кип}$ трифенилфосфата при остаточном давлении 1,46 кПа.

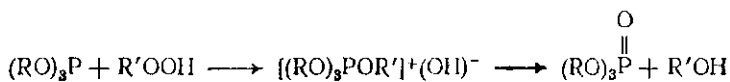
5.2. ДЕСТРУКЦИЯ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ ГОРЕНИЯ И МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЗАМЕДЛИТЕЛИ ГОРЕНИЯ

Большинство замедлителей горения, содержащих элементы V группы Периодической системы, проявляет свое действие в основном в твердой фазе. Они менее эффективны в газовой фазе по сравнению с галогенсодержащими замедлителями горения. Наиболее изучены процессы деструкции фосфор- и азотсодержащих замедлителей горения, а также термо- и огнезащита полимерных материалов с участием указанных веществ. Поэтому рассмотрим поведение этих замедлителей горения в зоне пиролиза и продуктов их деструкции в поверхностной и предпламенной зонах горения полимерных материалов.

Ингибирование термоокисления полимеров эффективно проводить азот- и фосфорорганическими соединениями, которые выполняют в материале роль стабилизаторов и замедлителей горения. Наибольшее распространение в качестве термостабилизаторов получили фосфиты и ароматические амины. Ниже рассмотрено взаимодействие аминов с радикалами $\dot{R}O$ и $\dot{R}O_2$, образовавшимися при термоокислении или горении материалов:



Ингибирующее действие соединений, содержащих трехвалентный или элементарный фосфор (красный, фиолетовый или черный), проявляется при их взаимодействии с перекисями и дезактивации $\dot{H}O_2$ и $\dot{R}O_2$. Указанные вещества являются восстановителями. Например, восстановление гидроперекисных групп фосфитами происходит по схеме:



Фосфиты [165] могут связывать в комплекс радикалы $\dot{R}O_2$. Соединения фосфора высшей валентности ингибируют каталитические реакции термоокисления материалов в присутствии металлсодержащих соединений, применяемых в качестве добавок (катализаторов, пигментов и т. п.). Вместе с тем в работе [166] указывается на вероятность участия в процессах термоокисления радикалов, содержащих группировки $\text{P} \rightarrow \text{O}^*$, которые спо-

способствуют передаче радикальных цепей и дезактивации термоокисления [166].

Ингибирование процессов горения соединениями азота и фосфора в предпламенной зоне происходит в меньшей степени, чем процессов термо- и термоокислительной деструкции в поверхностной зоне или зоне пиролиза материала. Замедлители горения разрушаются при более низких температурах, чем полимеры, что обуславливает вероятность образования частиц, ингибирующих процессы термоокисления и катализирующих коксообразование. Распад фосфорсодержащих замедлителей горения происходит обычно с образованием фрагментов PO_4 , что в свою очередь способствует коксованию материала. Это установлено [132] с помощью метода рентгеноэлектронной спектроскопии при исследованиях термических превращений ряда фосфорсодержащих веществ.

В работе [167] говорилось о исследовании изменения $2p$ уровня фосфора и $1s$ уровня углерода при термических превращениях красного фосфора в присутствии ванадийсодержащего синергиста (ванадата натрия). При прогреве в камере спектрометра указанной смеси фиксировалось изменение энергии $2p$ уровня фосфора с появлением в высокоэнергетической области линии, соответствующей энергии 134,8 эВ. Эту линию можно приписать группе PO_4 в полифосфорной кислоте, поскольку по энергии связи линии совпадают. Кроме этой линии в спектре были найдены и другие, соответствующие по энергии связи элементарному фосфору и фрагменту PO_3 в фосфитах (рис. 5.1).

Образование фрагмента PO_4 обнаружено также в рентгеноэлектронных спектрах метил-(МФК) и фенилфосфоновой (ФФК) кислот после прогрева этих соединений до $600^\circ C$ в камере спектрометра. Энергия $2p$ уровня фосфора $E_{св}P2p$ ФФК 134,3 эВ, а $E_{св}P2p$ МФК равна 134,0 эВ (рис. 5.1). По расчету, предложенному Линдбергом [168], энергия связи для фосфорной кислоты равна 134,1 эВ, а для соединения типа $(HO)_2P(O)OP(O)(OH)_2$ — 134,5 эВ. Следовательно по энергии $2p$ уровня фосфора можно судить о более глубоких превращениях в ФФК по сравнению с МФК.

В работе [134] отмечено, что окисление кислот происходит за счет внутреннего кислорода.

При исследовании электронных спектров МФК и ФФК при плавлении было обнаружено наличие в окружении фосфора четырех атомов кислорода. Сопоставление данных рентгеноэлектронных спектров, спектров ПМР и рентгенографии позволило предположить наличие слоевой структуры в данных кислотах.

Изучение ДТА — ТГ и теплот плавления МФК и ФФК свидетельствует о инконгруэнтном плавлении этих

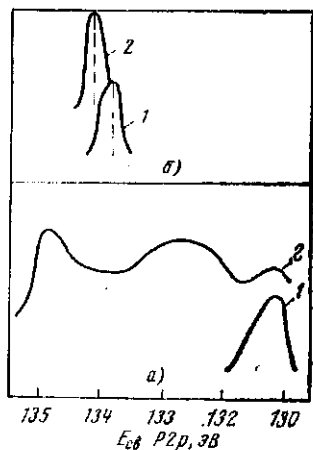


Рис. 5.1. Изменения 2р-уровня фосфора в системе красный фосфор—ванадат натрия (а) и в метилфосфоновой кислоте (б) при нагреве этих веществ до 600 °С:

1 — спектр до нагрева; 2 — спектр после нагрева.

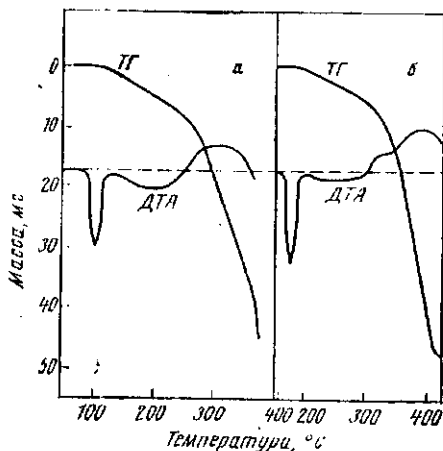


Рис. 5.2. Термограммы метилфосфоновой (а) и фенилфосфоновой (б) кислот; скорость нагревания 5 °С/мин.

кислот и образовании из них на стадии плавления агрегатов. При дальнейшем нагревании происходил процесс дегидратации, соответствующий пологому участку на кривой ТГ и эндотермическому эффекту на кривой ДТА (см. рис. 5.2). По форме кривые ДТА и ТГ, записанные при термических превращениях МФК и ФФК в аргоне, близки к кривым (приведенным на рис. 5.2), записанным при изучении термоллиза этих кислот на воздухе. В табл. 5.4 сопоставлены данные рентгеноэлектронных спектров с данными ДТА—ТГ метил- и фенилфосфоновых кислот (МФК и ФФК) для различных режимов нагревания.

Соответствие рассчитанных потерь массы в предполагаемом процессе и найденных экспериментально свидетельствует о правомерности предполагаемой схемы.

Интересно отметить сохранение сравнительно низких значений энергий 2р уровня фосфора при повышении температуры от $T_{пл}$ до 250 °С (для МФК) и 270 °С (для ФФК), в области которых протекает

Таблица 5.4. Данные рентгеноэлектронных спектров и ДТА-ТГ МФК и ФФК

Параметры	Температуры нагрева метилфосфоновой кислоты, °С										Изменение температуры нагрева фосфилфосфоновой кислоты (быстрый нагрев), °С
	медленный нагрев					быстрый нагрев					
	На воздухе										
	100—120	120—140	140—250	250—360	360—410	100	120—140	250—360	161—171	171—270	270—350
В среде аргона											
	90—120	120—135	135—245	245—370	370—430	90	120—135	245—370	163—174	174—297	297—360
Потери массы, %											
найденные экспериментально . . .	—	0,2	8,7	24,0	57,0	—	0,2	24,0	—	5,8	30,0
рассчитанные . . .	—	—	9,4	25,0	51,0	—	—	25,0	—	5,7	30,0
Тепловой эффект . . .	Эндо	—	Эндо	Экзо	Эндо	Эндо	—	Экзо	Эндо	Эндо	Экзо
T* съемки, °С . . .	70	100	195	350	—	70	130	350	70	190	350
E _{св} P2p, эВ	133,8	132,8	132,5	134,0	—	133,8	132,9	134,1	133,9	133,2	133,9
I _C /I _P	3,5	10,0	35,0	20,0	—	4,0	9,0	3,0	14,0**	45,0**	25,0**

* Температура, при которой проведена съемка рентгеноэлектронных спектров.
 ** Интенсивность 1s линии углерода.

Таблица 5.5. Характеристика остатков пиролиза некоторых фосфорсодержащих трехмерных полиэфиры

Сополимер (содержание Р, %)	Потери массы при горении, %	Количество остатка пиролиза, %	I_C/I_P		V_C 600 °С	$E_{св} P_{2p}$, эВ	
			70 °С	600 °С		70 °С	600 °С
1. Сополимер С, ПЭМФФ, ММА (4,6)	9	31	15	28	2,3	133,8	134,5
2. Сополимер ПДЭГМ, С, МФК (7,0)	12	28	12,5	18,0	2,2	133,1	134,3
3. Сополимер ППМФт, ППАГФт, ДАМФ, ГМА (5,6)	16	21	14,2	11,0	2,4	133,6	134,5

Примечания. 1. С — стирол (15%); ПЭМФФ — полиэтиленмалеинатфенилфосфонат (70%); ММА — метилметакрилат (15%); 2. ПДЭГМ — полидиэтиленгликольмалеинат (55%), С — стирол (23%); МФК (22%). 3. ППМФт — полипропиленмалеинатфталат (24%); ППАГФт — полипропиленаллилглицеринфталат (20%); ДАМФ — диаллилметилфосфонат (32%); ГМА — глицидилметакрилат (24%). 4. I_C — интенсивность 1s линии углерода; I_P — интенсивность 2p линии фосфора; V_C — полуширина 1s линии углерода; $E_{св} P_{2p}$ — энергия 2p уровня фосфора. 5. Синтез сополимеров описан в работе [174].

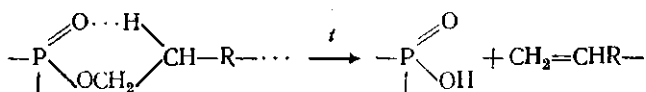
дегидратация. При этом наблюдается увеличение содержания углерода, не связанного с кислородом: интенсивность 1s линии углерода, близкой по положению к линии графита, резко увеличивается при 195 °С.

Из табл. 5.4 видно, что есть определенное изменение в соотношениях I_C/I_P при быстром и медленном нагревании МФК. При быстром нагревании не наблюдается такого увеличения I_C/I_P , как при медленном. Аналогичные изменения могут происходить с МФК, введенной в трехмерные полиэфиры (табл. 5.5), поскольку энергия 2p уровня фосфора увеличивается от 133,1 до 134,3 эВ, что соответствует изменению фрагмента $СРО_3$ и образованию $РО_4$.

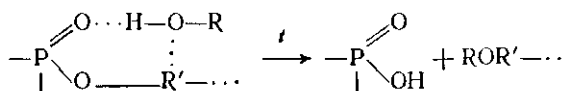
Представляет интерес исследование фосфорсодержащих фрагментов в трехмерных полиэфирах и их остатках пиролиза.

Соотношение I_C/I_P в сополимере 2 (см. табл. 5.5) при нагревании от 70 до 600 °С увеличивается в процессе пиролиза в 1,44 раза. Фосфорсодержащие сополимеры 1 и 3 (см. табл. 5.5) разлагаются также с образованием

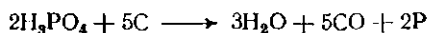
остатков, содержащих фрагменты PO_4 . По ИК-спектрам остатков можно сделать заключение об образовании группировок $\text{P}-\text{O}-\text{P}$, что свидетельствует о глубоких превращениях в полимерах. Наряду с этим увеличивается соотношение $I_{\text{C}}/I_{\text{P}}$, которое в свою очередь указывает на образование углеродного слоя на поверхности материала. Причем для приведенных в табл. 5.5 полимеров наблюдается линейная зависимость между количеством остатка пиролиза, потерями массы при горении и отношениями $(I_{\text{C}}/I_{\text{P}})_{600^\circ\text{C}} : (I_{\text{C}}/I_{\text{P}})_{70^\circ\text{C}}$. Образование кислот фосфора при нагревании фосфорсодержащих полимеров обусловлено расщеплением связей $\text{O}-\text{C}$ в $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ -группах:



Эти процессы подробно рассмотрены в работах [169—173]. Аналогично распадаются фосфорорганические или фосфоргалогенорганические эфиры. Вместе с тем образование кислот из фосфорсодержащих полиэфиров и эфиров может происходить при термическом гидролизе или алкоголизе. Алкоголиз эфиров кислот фосфора можно представить в виде схемы



Образовавшиеся кислоты фосфора в дальнейшем при высоких температурах дегидратируются с образованием структуры, близкой к P_4O_{10} или при взаимодействии с образовавшимся углеродом восстанавливаются до P



Возможно, протеканием этой реакции и объясняется образование в предпламенной зоне частиц P_2 при деструкции в пламени трифенилфосфиноксида. При исследовании с помощью масс-спектрометра летучих продуктов

пиролиза или горения были обнаружены следующие вещества:

Состав продуктов горения трифенилфосфиноксида (в предпламенной зоне [104])

P_2 , PO , PO_2 , в меньшей степени P , PPO

Состав продуктов пиролиза [126] полимера, модифицированного фосфатокрилатом

PO_2H_2 , PO_3 , PO_3H_2 , PO_3H_4

Таким образом, разложение замедлителей горения протекает в основном в твердой фазе материала. Фосфорсодержащие замедлители горения разрушаются с образованием фосфорной кислоты, ее производных, полифосфорной кислоты. Образовавшиеся продукты разложения замедлителей горения, возможно, катализируют процесс коксования и науглероживания поверхности материала.

5.3. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕМЕНТЫ V ГРУППЫ, НА ПРОЦЕССЫ КОКСОВАНИЯ

При воздействии пламени на материалы, содержащие элементы V группы, в большинстве случаев наблюдается уменьшение деструкции и рост коксового слоя на поверхности материала. Считают, что такое явление [2, с. 66] обусловлено каталитическими свойствами применяемых замедлителей горения.

Данных по каталитическому действию замедлителей горения на процессы образования графитоподобных веществ или коксования недостаточно. В то же время процесс коксования можно представить упрощенно в виде ряда конкурентных реакций, из которых основное значение играют дегидратация, циклизация, полимеризация. Можно допустить, что катализаторы этих процессов, содержащие элементы V группы, могут снижать горючесть полимерных материалов. В табл. 5.6 приведен ряд реакций, катализируемых соединениями, содержащими элементы V группы. Причем реагенты, указанные в таблице, тождественны в ряде случаев продуктам разложения некоторых полимеров. Большинство соединений, содержащих элементы V группы, проявляют каталитическое действие в реакциях полимеризации и поликонден-

саци. В присутствии оксидов фосфора или ванадия с повышением температуры некоторых процессов до 400—800 °С (табл. 5.6) образуются ароматические конденсированные соединения и уголь. Эти соединения способствуют также протеканию реакций дегидратации и дегидрирования. Температуры, при которых протекают указанные каталитические реакции, обычно в присутствии ванадийсодержащих соединений несколько выше, чем температуры этих реакций, катализируемых фосфорсодержащими веществами. Процесс дегидратации в присутствии соединений сурьмы, висмута, мышьяка изучен недостаточно полно. В ряде случаев в присутствии этих соединений при дегидратации могут протекать реакции замещения, а также образовываться ненасыщенные связи.

При повышении температуры процесса возможны более глубокие превращения. Например, ангидрид фосфорной кислоты при 400 °С и повышенном давлении катализирует процесс образования из динизобутилена ароматических соединений и полимера.

Известно [175] применение полифосфорной кислоты в качестве катализатора при дегидроконденсации ароматических кетонов и аминов. В результате с хорошим выходом уже при 170 °С были получены графитоподобные вещества. Было обнаружено [176] образование нерастворимых и устойчивых к воздействию пламени углеродных веществ при термоллизе в области температур 200—250 °С ароматических углеводородов. Процесс проводился в присутствии метил- или фенилфосфоновых кислот в стеклоуглеродных реакторах. Возможно, эти кислоты катализируют процесс, аналогичный синтезу полифениленов и полинафталинов, который протекает на границе раздела твердых фаз. С целью выявления особенностей протекания процесса идентичный процесс был проведен в камере спектрометра при 200 °С. При этом наблюдали увеличение интенсивности 1s линии углерода, которая затем практически не менялась до 600 °С. Это свидетельствует о протекании процесса образования углеродных веществ (полинафталинов) на поверхности метил- или фенилфосфоновых кислот. При температуре 200 °С кислоты агрегированы и имеют слоистую структуру. Вместе с тем с ароматическими углеводородами в области этой температуры кислоты образуют твердые растворы, на-

Таблица 5.6. Каталитическая активность соединений, содержащих элементы V группы Периодической системы [157, с. 461 сл.]

Соединение (катализатор)	Реагенты	Продукты реакции	Выход продуктов реакции, %	Условия проведения реакции
Дегидратация				
Фосфорсодержащие вещества фосфор красный кислоты фосфора фосфорная кислота (тонкая пленка)	Бутандиол	Бутадиен	70	—
	Пентанол-1	Пентанен-1	До 80	<440 °C
	Изопропанол	Пропилен	—	110—140 °C
Циклизация				
комплексные соединения кислот фосфора	Бутадиен-1,3	1,5-Винилциклогексен, циклооктадиен	—	120 °C
Полимеризация (ароматизация, конденсация)				
ангидрид фосфорной кислоты ортофосфорная кислота с трикрезилфосфатом PBr ₃ , PCl ₃ трифенилфосфин	Динизобутилен	Полимер, ароматические соединения	До 60	400 °C, 50 Бар
	Олефины	Полимеры	63—66	145 °C
	Стирол Акрилонитрил	Полимер 1,1,4,4-Тетрацианоэтил-1,4-дицианотрансбутен-2	До 17 —	— 80 °C
Неполное окисление				
Соединения азота	Бензол	Фенол	52	600—750 °C
Дегидратация, полимеризация				
Соединения мышьяка оксид мышьяка	CH ₃ C(O)H	CH ₃ CH=CHC(O)H	—	170—260 °C
	Циклопентадиен	Полимер	—	Хлороформ
	Мономерные винильные соединения	»	—	До 100 °C

Полимеризация и поликонденсация

Соединения сурьмы триоксид сурьмы	Гликолид	Полиэфир оксиуксус- ной кислоты	—	150—245 °С
	Циклический тетрамер- ный карбонат	Полимер	—	Выше 280 °С
SbCl ₅	Хлорид бензила	Полимер+HCl	До 99	178—179 °С, 2 ч
SbCl ₅	Инден	Полимер	100	—
SbCl ₃	Циклопентадиен	Полимер	100	20—25 °С
SbBr ₃ }	Винильные соединения	Полимер	—	До 100 °С

Дегидрирование

Соединения висмута Bi ₂ S ₂	Изопропиловый спирт (дегидратация незна- чительна)	Ацетон	—	190—322 °С
--	--	--------	---	------------

Дегидратация

Bi ₂ O ₃	Ацетальдегид	Метилакролеин+H ₂ O	—	Газовая фаза, 170—260 °С
--------------------------------	--------------	--------------------------------	---	-----------------------------

Поликонденсация

BiCl ₃	Антрацен+SCl ₂	Полисульфиды+HCl	61	Хлороформ, 60 °С
-------------------	---------------------------	------------------	----	---------------------

Дегидратация и дегидрирование

Соединения ванадия V ₂ O ₃ , V ₂ O ₅	Изопропанол	Пропилен+ацетон	Пропилен 20—40 Ацетон до 80—60	240—360 °С
V ₂ O ₃	Этанол	Продукты дегидрата- ции и дегидрирова- ния	—	326—375 °С

личие которых приводит к увеличению эндотермического эффекта при плавлении.

В полиэфирах также возможно образование твердых растворов с кислотами. Подтверждением этого может служить соответствие энергий $2p$ уровня фосфора в сополимере ПДЭГМ, С, МФК (см. табл. 5.5) и в метилфосфоновой кислоте, имеющей слоистую структуру.

Процесс образования графитоподобных веществ или коксового слоя на поверхности материала, подверженного воздействию пламени, катализируется веществами, имеющими слоистую структуру с межслоевым расстоянием 3,3—3,5 Å. При этом процесс протекает на поверхности катализатора.

Поскольку ряд оксидов ванадия имеет слоистую структуру, они могут явиться (в соответствии с приведенными представлениями) катализаторами коксования, т. е. участвовать в снижении горючести полимеров. Действительно при исследовании сшитых полиэфиров, содержащих метилфосфоновую кислоту в смеси с V_2O_5 , было обнаружено резкое снижение горючести и увеличение количества остатка пиролиза:

	ПДЭГМ, С	ПДЭГМ, С, МФК	ПДЭГМ, С, МФК, V_2O_5
Потери массы при горении, %	Сгорают	12	5
Количество остатка пиролиза*, %	Меньше 5	28	40

* Пиролиз проводили при 850 °С в течение 3,5 мин.

Соединения фосфора, азота и ванадия применяют [117, с. 53] при каталитическом получении углеродных волокон из целлюлозных материалов. В табл. 5.7 приведены данные, характеризующие увеличение остатка пиролиза целлюлозного волокна, обработанного ванадатом натрия, по сравнению с необработанным волокном. Если судить по выходу угольного остатка, то эта обработка менее эффективна, чем обработка целлюлозы соединениями фосфора и азота. Как видно из табл. 5.7, при использовании фосфор-, азот- и ванадийсодержащих соединений в процессе пиролиза целлюлозных волокон или тканей повышается количество углеродного остатка. Такого не наблюдается при разложении необработанной

Таблица 5.7. Условия пиролиза, количество углеродного остатка и летучих продуктов, полученных из целлюлозных материалов [117, с. 53, 54]

Образцы целлюлозы	Температура пиролиза, °С	Продолжительность пиролиза, мин	Выход углеродного остатка, %	Выход смолы, %	Выход летучих продуктов, %
Поплин	418	15	5,2	76,3	17,5
Целлюлоза	418	15	12,7	44,3	43,0
Целлюлоза, обработанная тетра (гидроксиметил)фосфонийхлоридом и мочевиной	418	285	38,3	23,9	37,8
Целлюлоза, обработанная смесью трис- (1-ациридинил)фосфиноксида, тетра (гидроксиметил)фосфонийхлорида, метилолмеламна и мочевины в количестве					
2%	420	6	31,5	33,4	35,1
11,5%	420	2	50,9	12,5	—
16,5%	420	2	50,9	9,2	—
Целлюлоза, обработанная полимером на основе бромформы и триаллилфосфата, а также тетра (гидроксиметил)фосфонийхлоридом в количестве 19%	420	15	36,2	22,4	41,4
Целлюлоза, обработанная NaVO_3 в количестве					
2,8%	418	30	24,3	18,3	57,4
6,8%	418	30	38,6	3,2	—
Монокарбоксицеллюлоза	418	45	23,6	30,8	45,6

целлюлозы. Кроме того, существенно (более чем в 1,5 раза) снижается выход смол, интенсифицируются процессы дегидратации и коксования.

Известно [178, 179] применение фосфорной, азотной кислот и их солей для увеличения выхода углеродного

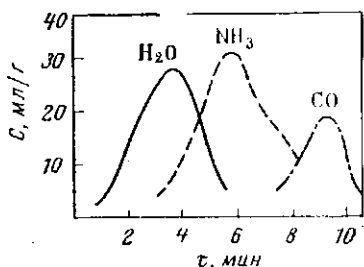


Рис. 5.3. Последовательность выделения летучих продуктов при пиролизе древесины, в которую ввели 7% фосфорной кислоты:

С — содержание газа в газовой смеси при сжигании навески полимера массой 1 г; τ — продолжительность выделения газа.

волокна из целлюлозных волокон или тканей. Для этой цели зачастую используют галогениды фосфора, аммония, фосфорный ангидрид и хлорангидриды кислот фосфора, т. е. кислоты Льюнса, способные образовывать активные каталитические системы (донорно-акцепторные комплексы). Целлюлозные материалы, обработанные этими соединениями, подвержены карбонизации при более низких температурах (до 400 °С) на воздухе.

Установлено, что дегидратация и карбонизация протекают при высокотемпературном пиролизе древесины в присутствии 7% фосфорной кислоты [180]. В этом случае в газовой фазе сначала появляется вода, а затем начинает выделяться аммиак и диоксид углерода, что подтверждает протекание этих процессов (рис. 5.3). Причем содержание диоксида углерода намного меньше, чем остальных летучих продуктов. Аналогичная картина наблюдалась [181] при введении в материалы алюмоаммонийфосфатов. Однако в этом случае выделение воды и аммиака было обусловлено разложением самих замедлителей горения при 170—280 °С. Огнезащитное действие этих соединений определяется не только их каталитической активностью в реакции коксования, но и высокими эндотермическими эффектами за счет испарения воды и аммиака. Известно применение фосфорно-ванадиевых катализаторов на основе фосфорного ангидрида и ванадата аммония в более простых процессах дегидрирования, которые обычно сопутствуют коксованию [182].

В табл. 5.8 приведены данные по горючести полимерных материалов, содержащих замедлители горения, способные разлагаться на продукты, аналогичные катализаторам модельных реакций. В первых четырех колонках таблицы приведены сведения об огнезащищенных ма-

Таблица 5.8. Данные по огнезащитным материалам и модельным реакциям

Композиционный материал	Замедлитель горения	Кислородный индекс		Продукты деструкции полимера	Температура разложения, °С	Катализатор*	Катализируемый процесс	Условия реакции
		полимера	материала					
Полистирол	Ди(трибромфенокси)этан, триоксид сурьмы	18	32,5	Стирол, альдегиды, кислоты	364	SbBr ₃	Полимеризация	Ниже 100 °С; выход 100%
Ткани из волокон на основе ароматического полиамида	Ортофосфорная кислота	24	61,0	Соединения, содержащие CN, C ₆ H ₅ -группы, окисленные формы	460	H ₃ PO ₄	Дегидратация, дегидроконденсация, полимеризация	Ниже 200 °С; выход до 70%
Полиэтилентерефталат (ПЭТФ)	Трибромфенилдодекан, трифенилфосфин-оксид	25	33,1	Олефины, альдегиды, кислоты	450	POCl ₃ , H ₃ PO ₄	Дегидроконденсация, полимеризация	Ниже 250 °С
Полиамид 6 (ПА-6)	Красный фосфор, оксиды ванадия	—	>26	Циклопентанон, альдегиды, спирты, кислоты	420	P _{кр} , H ₃ PO ₃ , V ₂ O ₃	Дегидратация, полимеризация, дегидрирование	Ниже 250 °С
Полистирол	Фосфорсодержащий глицидиловый эфир, тетрабромэтан	Время самостоятельного горения менее 1 с		Стирол, альдегиды, кислоты	364	POBr ₃ , H ₃ PO ₄	Дегидроконденсация, дегидратация, полимеризация	Ниже 250 °С
Полипропилен (ПП)	Хлорпарафин, (BiO) ₂ CO ₃	—	>28,5	Олефины, кислоты	387	Bi ₂ O ₃ , BiCl ₂	Окислительная конденсация, поликонденсация	Ниже 200 °С

терналах, в последующих двух — данные о полимерах и продуктах их деструкции, в последних трех — сведения о реакциях, которые приводят к коксованию материалов. Как видно из таблицы, эффективно применение в материалах (например, в полиамидах) фосфорной кислоты, которая способствует протеканию процессов дегидратации, дегидроконденсации, полимеризации. Большинство фосфорсодержащих веществ, в том числе и красный фосфор, при термоокислении образует орто-, мета- или полифосфорную кислоты, которые являются эффективными катализаторами процессов образования графитоподобных веществ или коксовых слоев на поверхности обожженных материалов.

В последние годы применяют комплексные катализаторы на основе соединений азота и фосфора, или фосфора и ванадия, или более сложных сочетаний соединений элементов V группы.

5.4. ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕ ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ ГОРЕНИЯ

При изменении структуры и состава материала в зоне пиролиза и поверхностной зоне происходят фазовые переходы, процессы теплопередачи и диффузии. В результате эндотермических процессов, протекающих в поверхностной зоне, уменьшается температура внутренних слоев материала. Вместе с тем введение замедлителей горения в материалы нередко приводит к образованию твердых растворов в материале, изменению его физической структуры.

Горючесть ряда фосфорсодержащих полимеров [2, 67—69] низкая, что объясняется большей плотностью упаковки макромолекул и упорядоченностью их структуры по сравнению с другими полимерами. Этим также объясняются высокие коксовые числа (количество остатка пиролиза).

При этом средняя энергия когезии групп или отдельных фрагментов в полимерах возрастает. Ниже приведено сопоставление коксовых чисел и средней энергии когезии группы некоторых азотсодержащих полимеров, расположенных в порядке возрастания в них плотности

упаковки макромолекул:

Полимер	Средняя энергия когезии группы, кДж/моль	Коксовое число, %
—CO(CH ₂) ₅ NH—	8,3	0,0
—CH ₂ CH(C(O)NH ₂)—	13,4	10,5
—NHС(O)NHСН ₂ —	23,8	30,0
—NHС ₆ H ₄ NHСOС ₆ H ₄ CO—	26,0	46,0

В общем случае взаимосвязь между этими величинами сложна и нелинейна.

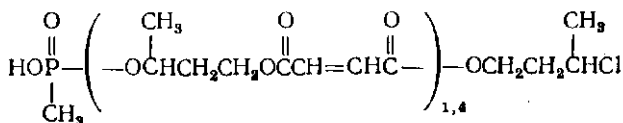
Энергии когезии, параметр растворимости полимеров функционально связаны с их степенью набухания. На рис. 5.4 приведены потери массы при горении некоторых фосфорсодержащих трехмерных полиэфиров от степени набухания их в ацетоне. Потери массы при горении, а следовательно, и горючесть полимеров возрастают с увеличением степени набухания. Причем точки, соответствующие потере массы и степени набухания для некоторых полимеров, лежат близко к средней линии. При учете содержания фосфора и его окружения в полимере возможно приближение зависимости потерь массы при горении от степени набухания к линейной. Линейная зависимость [2, с. 56] потерь массы при горении от содержания фосфора в полимере наблюдалась для фосфорсодержащих трехмерных полиэфиров с близкой степенью набухания (рис. 5.5). Эта частная зависимость описывается следующим уравнением

$$П\% = 7,9 - 0,29 \text{ Э}\%$$

где П — потери массы при горении, %; Э — содержание фосфора в полимере, %.

Таким образом в некоторых случаях горючесть можно определить по содержанию основного элемента, принимающего участие в замедлении горения.

Для большинства полимеров основное влияние на горючесть материалов оказывает их физическая (надмолекулярная) структура. В работе [133] приведены данные о влиянии физической структуры фосфорилированного олигофумарата



на процесс его деструкции. Интересно отметить, что образцы фосфорсодержащего мономера, фосфорилированного олигофумарата и образованного из олигомера трехмерного полимера текстурированы.

На рис. 5.6 представлены схемы рентгенограмм указанных веществ. В области малых углов (межплоскостное расстояние 4,1—4,2 Å) на дебаеграммах мономера, олигомера и полимера есть штриховые кольца, указывающие на наличие текстуры. Этим самым облегчается при нагревании переход фосфорсодержащих веществ в производные полифосфорной кислоты. Такие переходы происходят при температурах, не превышающих 250 °С. При этих температурах в зоне пиролиза уже начинается диффузия фосфорсодержащих частиц из внутренних слоев материала к его нагретой поверхности. В табл. 5.9 приведены значения уменьшения содержания фосфора во внутренних слоях материала ($\Delta\text{Э}$), расположенных на расстоянии 0,1—0,2 мм от нагретой поверхности, и

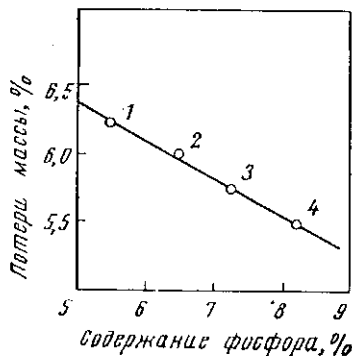
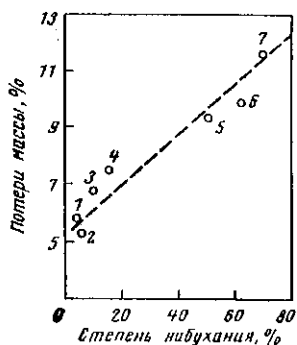


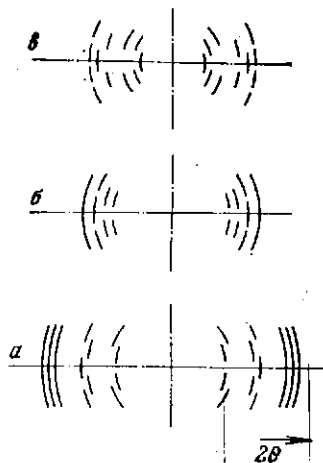
Рис. 5.4. Зависимость потерь массы от степени набухания фосфор- и фосфорхлорсодержащих полимеров при их горении:

1 — сополимер полиэтиленфумараталлилфосфоната (ПЭФАФ) и стирола (4:1); 2 — трехмерный ПЭФАФ; 3 — сополимер ПЭФФФ и аллилбензтриазола (4:1); 4 — сополимер ПЭФАФ и аллилбензтриазола (4:1); 5 — сополимер ПЭФФФ и полиэтиленфталаталлилфосфоната (1:1,5); 6 — сополимер ПЭФФФ, стирола и метилметакрилата (7:1,5:1,5); 7 — полимер диаллилглицеринэтилфосфита.

Рис. 5.5. Зависимость потерь массы от содержания фосфора в фосфорсодержащих полимерах при их горении (степень набухания полимеров 4—6%):

1 — сополимер ПЭФФФ и стирола (4:1); 2 — сополимер ПЭФАФ и стирола (4:1); 3 — сополимер полиэтиленфумаратметилфосфоната, ПЭФАФ и стирола (4:5:1); 4 — трехмерный ПЭФАФ. В скобках даны соотношения компонентов.

Рис. 5.6. Рентгенограммы трехмерного фосфорорганического полиэфира (а), фосфорилированного олигофумарата (б) и метилфосфондихлоридата (в).



температуры, до которой прогреваются эти слои при поджигании материала спиртовой горелкой в течение 2 мин.

При сопоставлении данных по горючести материалов с $\Delta\epsilon$ не видно между ними определенной зависимости, возможно, из-за различия температуры во внутренних слоях полимеров. Поэтому была сделана попытка привести $\Delta\epsilon$ к одной температуре (200°C), считая приближенно, что изменение $\Delta\epsilon$ в 1,2 раза происходит с увеличением температуры на каждые 20°C сверх 200°C.

Наибольшее изменение $\Delta\epsilon$ характерно для полимеров 1, 3, 4 (см. табл. 5.9). Правда, температура внутреннего слоя в полимере 4 достигает 300°C. С учетом значений температуры внутренних слоев расположение полимеров в ряду (в зависимости от $\Delta\epsilon$) меняется:

Номера полимеров по табл. 5.9	1	2	3	4	5	6
$\Delta\epsilon$ (в пересчете на 200°C), %	0,20	0,50	0,46	0,29	0,15	0,10
Потери массы, %	0,2	9,7	8,5	10,0	11,0	16,0

В данном ряду полимеров обнаруживается определенная взаимосвязь между потерями массы при горении и изменением содержания элемента во внутренних слоях полимеров. Большие потери массы при горении полимера 2 можно объяснить частичной денополимеризацией полимера ДММФ при нагревании и испарением мономера из поверхностной зоны. Процессы диффузии из зоны пиролиза в поверхностную зону изучены для соединений и химических частиц, содержащих сурьму. Термические превращения и диффузия соединений сурьмы наблюдаются также в области температур 200—300°C в зоне пиролиза материалов, подверженных горению.

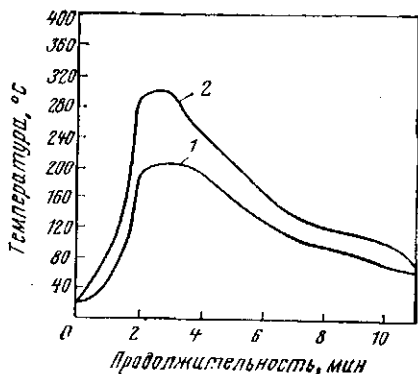
В зависимости от структуры и состава материала

Таблица 5.9. Температура внутренних слоев некоторых фосфор- и фосфорхлорсодержащих трехмерных полиэфиров и значения $\Delta\Theta$ (в пересчете на фосфор) в этих слоях

№ пп.	Полимеры*	Температура внутренних слоев, °С	Содержание элемента Ф, %	$\Delta\Theta$, %	$\Delta\Theta/\Theta$, %	Потери массы при горении, %
1	ПЭФФФ, С	200	5,7	1,2	21,1	6,2
2	ДММФ	220	9,1	0,6	6,6	9,7
3	ПЭФТХФт, С,	240	3,9	1,1	28,6	8,5
4	ВИНИФос ДМХ, АГФп, ДМЭ, ДАМФ	300	4,4	1,7	38,5	10,0
5	ДММФ, С, ПЭФТХФт	280	5,3	0,7	13,3	11,0
6	ДММФ, ТГМ, ПЭФХ	300	5,7	0,6	10,5	16,0

* ПЭФФФ — полиэтиленфумаратфенилфосфонат, С — стирол; ДММФ — ди(метакрилоксиэтил)метилфосфонат; ДМХ — полидиэтиленгликольфумаратхлоридат, АГФп — поли(моноаллилглицерин)пропиленфталат, ДМЭ — диметакрилат этиленгликоля, ДАМФ — диаллилметилфосфонат; ПЭФТХФт — полиэтиленфумараттетрахлорфталат, ВИНИФос — диβ,β'-хлорэтилвинилфосфонат; ТГМ — диметакрилат триэтиленгликоля, ПЭФХ — полиэтиленфумаратхлоридат.

внутренние слои при одинаковом времени поджигания нагреваются до различных температур. На рис. 5.7 приведены кривые изменения температуры во внутренних слоях полимеров 1 и 4 (см. табл. 5.9) при их горении. Полученные кривые имеют ярко выраженные участки нагревания, изотермический, охлаждения.



Испытания проводились в течение 2 мин путем «погружения» на 5,5 см специально подготовленных образцов в пламя спиртовой горелки. Показания температуры регистрировали во время поджигания, самозатухания и самоохлаждения образцов.

Рис. 5.7. Изменения температур внутренних слоев трехмерных фосфорсодержащего (кривая 1) и фосфорхлорсодержащего (кривая 2) полиэфиров в процессе самостоятельного горения и самозатухания.

Участок нагревания на кривой температур для полимера 1 более пологий, чем для полимера 4. Кроме того, продолжительность участка нагревания для полимера 1 на 15 с меньше, чем для полимера 4, что соответствует меньшему промежутку самостоятельного горения полимера 1 после поджигания. Вместе с тем изотермический участок на кривой температуры для полимера 1 примерно в три раза больше по сравнению с тем же участком, но для полимера 4, что указывает на более глубокие процессы структурирования, протекающие в полимере 1. Вероятно, эти процессы происходят в этом полимере и при его охлаждении. Участок охлаждения на кривой для полимера 1 более пологий, чем для полимера 4. В области низких температур, начиная со 100 °С, на обеих кривых имеются изотермические участки.

Низкие температуры внутренних слоев фосфорсодержащих полимеров могут быть связаны с термическими превращениями образовавшихся твердых растворов. В работе [177] указывалось на то, что в модельных системах МФК — углеводороды образование твердых растворов вполне вероятно. При плавлении МФК $E_{св}P2p$ в электронных спектрах уменьшается на $1 \pm 0,2$ эВ. Следовательно при разрушении кристаллов кислоты до мономолекулярного состояния необходимо затратить сравнительно большую энергию. Однако за счет агрегирования в растворе теплота плавления МФК невелика и составляет 11,7 кДж/моль. Теплота плавления трифенилфосфата, имеющего менее прочные межмолекулярные связи, равна 29,7 кДж/моль.

При образовании твердых растворов в системах МФК — углеводороды, особенно, если углеводород представляет собой нафталин или метилнафталин, общий тепловой эффект при плавлении увеличивается в 2—3 раза, т. е. с 11,7 кДж/моль до 30,5 кДж/моль (для МФК в системе МФК — нафталин при соотношении компонентов 1 : 2) и до 28,4 кДж/моль (для МФК в системе МФК — метилнафталин при соотношении компонентов 1 : 4).

Твердые растворы образуются, возможно, из продуктов распада полимеров в зоне пиролиза при умеренных температурах или из самих полимеров и замедлителей горения, содержащих не только фосфор, но азот, сурьму и другие элементы V группы Периодической си-

стемы. Литературных данных по этим вопросам еще явно недостаточно.

Физические процессы совместно с химическими иногда способствуют снижению горючести материала за счет охлаждения его поверхности (эндотермических эффектов) и как следствие небольшого прогрева материала.

5.5. ДЕЙСТВИЕ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ ГОРЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕМЕНТЫ V ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Снижение горючести и повышение огнестойкости полимерных материалов, в которые введены замедлители горения, содержащие элементы V группы Периодической системы, обусловлено действием этих замедлителей в процессах ингибирования термоокисления и при катализе коксования в зоне пиролиза и поверхностной зоне. Однако на основании данных, полученных при проведении спектроскопии, термогравиметрии, рентгенографии и других методов определения состава и структуры образованных при определенных температурах продуктов в объеме или поверхностном слое материала, сделать заключение о механизме процессов, протекающих при горении материалов в присутствии замедлителей горения, пока не представляется возможным. Многие исследователи указывают обычно основные факторы снижения горючести и повышения огнестойкости полимерных материалов. К ним относят обычно уменьшение содержания водорода в полимере, образование на поверхности материала оксидных защитных пленок, поверхностного коксового слоя. В связи с этим представляет интерес рассмотреть общую схему действия замедлителей горения V группы. Прежде всего следует отметить, что в данную группу входят практически все элементы подгруппы азота. Многие элементы подгруппы азота, имеющие близкие электронные структуры, существенно отличаются друг от друга по устойчивости электронной конфигурации. Степень окисления большинства элементов этой подгруппы (за исключением азота и висмута) равна 3 и 5. В устойчивых соединениях висмут имеет степень окисления 3, а азот — степень окисления -3 . Действительно в летучих продуктах деструкции полиамидов не найдено существенных количеств окислов азота, зато в них найдены соединения, содержащие $C\equiv N$ -группы

[189]. В ряде случаев при окислении азотсодержащих материалов у их поверхности обнаруживают азот и аммиак. Таким образом реальное влияние на процессы коксования в твердой фазе могут оказывать соединения азота со степенью окисления —3, соединения фосфора, мышьяка, сурьмы со степенями окисления 5, 3, соединения висмута со степенью окисления 3. Следует отметить, что соединения фосфора наиболее устойчивы, когда фосфор находится в четырехкоординационном состоянии (обычно фрагмент PO_4). Соединения ванадия при наличии углеродсодержащих веществ более устойчивы при низких степенях окисления. Следовательно наиболее вероятное влияние на процесс коксования будут оказывать оксиды четырех- или трехвалентного ванадия. Оценить вероятность каталитических процессов коксования в присутствии этих соединений можно приближенно, учитывая энергии диссоциации связей, т. е. устойчивость их в зоне пиролиза материала, а также межслоевое расстояние или сумму ван-дер-ваальсовых радиусов для основных элементов, входящих в соединения (замедлители горения). Ниже приведены энергии связей, суммы ван-дер-ваальсовых радиусов для некоторых пар элементов:

Элемент	Связь	Энергия диссоциации, кДж/моль	Межслоевое расстояние	Сумма ван-дер-ваальсовых радиусов, Å
N	N—N	940,5	N---O	2,9
	N—O	451,4* (636,6)	N---C	3,3
	C=N	351,2* (810,8)		
P	P=O	591,5	P---O	3,3
	P=N	685,5	P---N	3,4
As	As—O	472,3	As---O	3,4
	As—N	501,6	As---N	3,5
Sb	Sb—O	426,4	Sb---O	3,5
	Sb—N	458,9	Sb---N	3,6
V	V—O	616,6	V---O	3,4

* Средняя энергия связи в алифатических аминах и азилах.

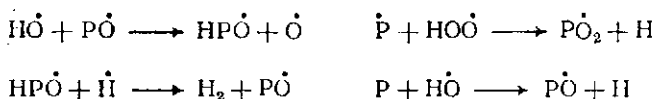
При сопоставлении значений энергий связей представляется более вероятным образование на поверхности материала, подверженного действию пламени, сравнительно прочных оксидных пленок из соединений фосфора,

мышьяка, сурьмы и ванадия, имеющих к тому же слоевую структуру. Кроме того, при образовании триазинных конденсированных колец в зоне пиролиза возможно снижение горючести материала. Действительно, при введении в полимерные материалы производных триазина, соединений, содержащих азинные связи, и чистого триазина нередко происходит повышение огнестойкости.

С другой стороны, на основании этих данных можно предположить возможность использования в качестве замедлителей горения соединений, содержащих мышьяк и азот или фосфор и азот. В последнее время для повышения огнестойкости ряда полимерных материалов применяют фосфазены, имеющие псевдогексагональную структуру при повышенных температурах. При этом межслоевое расстояние в фосфазенах близко к межслоевому расстоянию в графитоподобных веществах. При использовании замедлителей горения, содержащих связи (см. вывод на с. 135), могут образовываться однородные карбонизованные остатки или графитоподобные вещества, которые при действии пламени не сгорают.

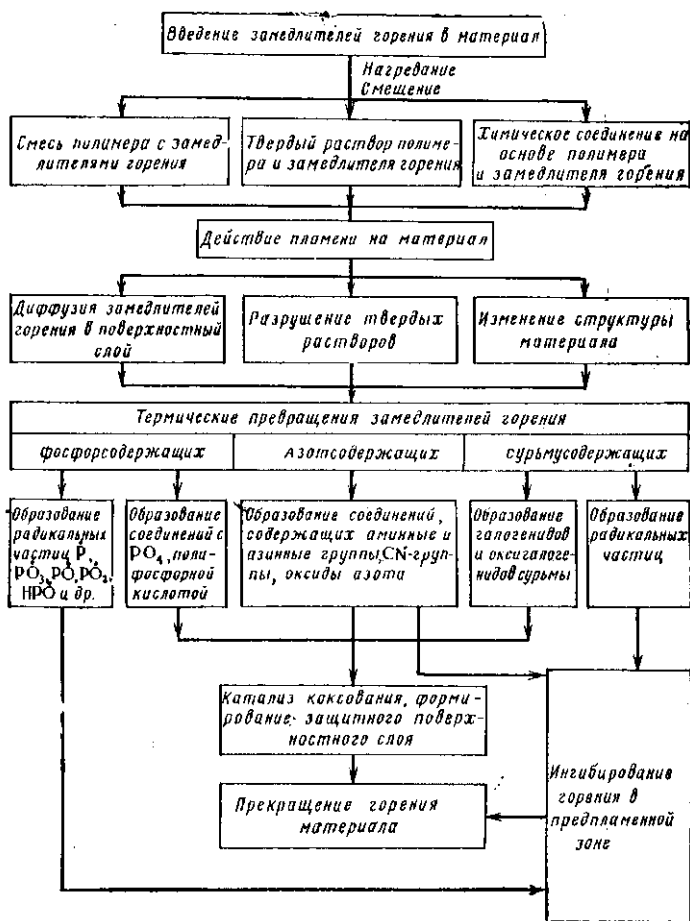
В азотсодержащих материалах в поверхностной зоне возможно образование азотнокислых радикалов, которые препятствуют термоокислению полимера за счет образования сравнительно стабильных соединений.

Данных об ингибировании горения в предпламенной зоне соединениями, содержащими элементы V группы недостаточно, поскольку действие этих соединений проявляется в основном в зоне пиролиза и поверхностной зоне материала. Однако фосфорсодержащие частицы взаимодействуют [104] в предпламенной зоне с активными радикалами:



На основании выше сказанного можно представить механизм действия замедлителей горения, содержащих фосфор, азот, сурьму.

В схеме сделана попытка отразить участие образующихся химических частиц в процессах ингибирования и катализа коксования. Такой схемой можно воспользоваться при выборе замедлителей горения.



5.6. ТОКСИЧНОСТЬ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ ГОРЕНИЯ

Горение полимерных материалов, в которые введены замедлители горения, содержащие элементы V группы Периодической системы, обычно сопровождается увеличением продуктов неполного сгорания (СО), образованием элементсодержащих оксидов или ангидридов кислот, выделяющихся в ряде случаев в газовую фазу. Продук-

ты разложения замедлителей горения этой группы (за исключением азотсодержащих соединений) выделяются в газовую фазу в меньшем количестве, чем галогенсодержащие. Поэтому в ряде случаев они представляют меньшую опасность.

При разложении трудносгораемых азотсодержащих материалов в газовой фазе обнаружены аммиак, органические амины, цианистый водород. Предельная допустимая концентрация цианистого водорода — $0,02 \text{ мг/м}^3$, аммиака — $2,5 \text{ мг/м}^3$.

При изучении продуктов разложения фосфорсодержащих материалов определены токсичные соединения. Как сообщают авторы работы [191], LD_{50} органического бисциклофосфата для мышей составляет от 2 до 1 мг/кг. В присутствии фосфор-, сурьму-, мышьяксодержащих и других замедлителей горения этой группы вследствие неполного сгорания материала образуется определенное количество оксида углерода, предельная допустимая концентрация CO в воздухе рабочей зоны производственных помещений может достигать 20 мг/м^3 . За небольшим исключением замедлители горения этой группы обладают слабым токсическим действием, кроме того, их вводят в материалы обычно в небольших количествах. Из соединений, содержащих элементы V группы Периодической системы, наиболее изучены с точки зрения их токсичности фосфор и азотсодержащие соединения. Это объясняется их широким применением не только в технологии пластических масс, но и в сельском хозяйстве и медицине.

Фосфорорганические соединения проявляют себя как ингибиторы холинэстераз и многих протеолитических ферментов, типа трипсина, химотрипсина и др. При изучении различных аналогов фосфорилхолинов было установлено действие этих соединений на организм теплокровных животных [192, с. 361]. При этом отмечалось увеличение их токсичности при близком строении фосфорорганических соединений и ацетилхолина, играющего в организме важную роль. Немало работ [186, с. 381] свидетельствует о хорошей проницаемости фосфорорганических соединений через клеточно-тканевые барьеры.

Для снижения вымывания и выпотевания замедлителей горения V группы Периодической системы, а также уменьшения выделения дыма при горении в материалы, содержащие фосфор, мышьяк или азот, рекомендуется вводить металлсодержащие соединения.

СВОЙСТВА И МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ ГОРЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИХ БОР, АЛЮМИНИЙ, КРЕМНИЙ, МЕТАЛЛЫ И АКТИВНЫЕ ГРУППИРОВКИ

6.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ ГОРЕНИЯ

Вместе с основными замедлителями горения (галоген и фосфорсодержащими) для повышения огнестойкости полимерных материалов применяют: бор-, алюминий-, кремний-, металлсодержащие соединения; карбонаты; силикаты металлов; комплексные соединения; оксиды и гидроксиды ряда металлов; соединения, содержащие гетероциклы, ароматические кольца, группы $-\text{SO}_2$, $=\text{SO}$, соли металлов (цинка, бария, кальция, меди). Среди указанных веществ есть синергисты замедлителей горения и вещества, изменяющие физическую картину процессов горения полимерных материалов. Например, при использовании оксидных соединений кремния, стеклянного волокна повышается температура размягчения материалов, уменьшается каплепадение при горении. При использовании гидроксидов металлов наблюдается увеличение в газовой фазе воды за счет разложения этих добавок при горении материалов.

Для снижения горючести также применяют вещества, содержащие кристаллизационную воду, такие, как $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Карбонаты металлов разлагаются с выделением в газовую фазу диоксида углерода, способствующего уменьшению концентрации горючих газов в газовой смеси. Из карбонатов металлов широкое применение получили карбонат кальция и магния.

Соединения, содержащие ароматические кольца, гетероциклы, сульфогруппы, участвуют в ускорении процессов коксования. Для ускорения коксообразования в

Таблица 6.1. Замедлители горения, содержащие бор, алюминий, кремний, металлы и другие активные группировки, и эффективность их действия в полимерных материалах

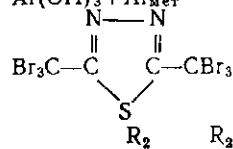
Замедлители горения	Основной элемент	Содержание элемента, %	Полимерный материал	Параметр, характеризующий горючесть
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Pb} + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Al Pb	14,3 38,9	Полистирол [193] Сополимеры этилена и винилхлорида [188]	Не горит Пламя не распространяется
β -Оловянная кислота	Al Sn	10,3 70,3	Волокна из хлорсодержащего полимера и поливинилового спирта [195]	Кислородный индекс 33,4
$\text{Al}(\text{OH})_3$	Al	34,6	Сополимер на основе полималеннатов и метилметакрилата [196]	Кислородный индекс 35,7
Гептахлорфениленоксидтрисульфат натрия	S Cl	14,9 38,5	Поликарбонат [197]	Время самостоятельного горения 2,8 с
Комплексные соли типа $\text{K}_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	Al	6,6	Полиэтилентерефталат [198]	Не воспламеняется
Оксид дибутилолова	Sn	47,7	Галогенсодержащие акриловые волокна [199]	Кислородный индекс 21,8 Потеря массы 2,8%
$\text{Al}(\text{OH})_3$ с винилалкоксисиланом ($\text{Alk}-\text{C}_2\text{H}_5$)	Al	10	Сополимер этилена и винилацетата [200]	Кислородный индекс 51
$\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$	Al	18,8	Полиолефины [201]	Время самостоятельного горения 1,7 с
$\text{Mg}(\text{OH})_2$ с адсорбированным на поверхности $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$	B	22,1	Полиолефины, поливинилхлорид, оксидные смолы, полиуретаны, фенолформальдегидные смолы, каучуки [202]	Пониженная горючесть
$\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Cl	41,4	Полистирол [203]	Кислородный индекс 28,0
Ферроцен	Fe	29,0	Поликарбонат [204]	Кислородный индекс 29,4 (без ферроцена 25,0)
$\text{FeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Fe	62,1 52,2	Композиционные материалы на основе нитрильного	Кислородный индекс 28,6

Al(OH)₃, MgCO₃ и Na₂CO₃

Al(OH)₃, Mg(OH)₂

Силикат алюминия

Al(OH)₃ + Al_{мет}



H₂NR[—OSi—O—Si]_mOSiORNH₂

2ZnO·3B₂O₃·2H₂O (совместно с хлорсодержащими замедлителями горения и триоксидом сурьмы)

SnO₂·1,4H₂O + Zn₃(BO₃)₂·3,5H₂O (совместно с галогенсодержащими замедлителями горения)

ZnO, CaCO₃

Силикат натрия (совместно с полихлорфосфатом, фреоном, силиконовым ПАВ)

Na₂SO₃, CaSO₃, стеклянное волокно

MoO₃ или димолибдат аммония (совместно с гексабромдифенилом)

Оловоорганические соединения, K₂Cr₂O₇ (совместно с галогенированными добавками)

Al 10,5

Al 19,8

Al 10,5

Si 32,9

Al 51,4

S 5,4

N 4,8

Br 81,6

B 15,9

B 3,9

Sn 21,5

Zn 36,0

Ca 22,0

Si 21,2

S 25,0

Mo 66,7

— 56,5

—

каучука и поливинилхлорида [205]

Поливинилхлорид [206]

Полипропилен [207]

Полиолефины [208]

Поливинилхлорид [209]

Полистирол [210]

Пенополиуретаны [211]

Полиамиды [212]

Полипропилен, полиолефины, полиэфиры, полиуретаны [213]

Полиамиды [214]

Пенополиуретан [215]

Поликарбонат [216]

Полистирол [217]

Полибутилентерфталат [218]

Кислородный индекс 63,0

Повышенная огнестойкость

Пониженная горючесть

Огнестойкий

Время самостоятельного горения 0,5 с

Пламеустойчивы

Повышенная огнестойкость

Кислородный индекс 25,4 (полипропилена)

Время самостоятельного горения 11 с

Огнестойкий

Время самостоятельного горения 5,45 с

Кислородный индекс 24,5

Трудновоспламеняемый

ряде случаев применяют ненасыщенные соединения (аллиловые эфиры) и инициаторы свободно-радикальных реакций. Для активирования действия сравнительно устойчивых к температурам замедлителей горения применяют также окислители, как бихромат натрия или калия. В последнее время наиболее часто используют тригидроксид алюминия, который способствует значительному снижению количества выделяющегося дыма.

Некоторые замедлители горения приведены в табл. 6.1. Большинство этих замедлителей горения применяют в смеси с основными замедлителями горения. Только гидроксиды алюминия, серосодержащие соединения и полисилоксаны можно использовать без введения добавок хлор- и фосфорсодержащих соединений. Многие из замедлителей горения этой группы представляют собой твердые вещества, они плохо растворимы в полимерах и обладают ограниченной совместимостью с ними.

Из приведенных в табл. 6.1 замедлителей горения к веществам, которые хорошо совмещаются с полимерами, можно отнести элементоорганические соединения (хлорированный феноленоксидсульфонат натрия, оксид дибутиллолова, силоксаны) и бораты металлов. По справочным данным, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ хорошо растворяется в глицерине; он эффективен для снижения горючести пенополиуретана и лучше совмещается с полимерными материалами, чем триоксид сурьмы. Большинство из приведенных замедлителей горения разлагается при температуре ниже 350°C . При такой температуре интенсивно разлагаются многие полимеры. Ниже приведены температуры разложения некоторых замедлителей горения рассматриваемой группы:

Замедлитель горения	Температура разложения, $^\circ\text{C}$
$\text{Al}(\text{OH})_3$	180—200
H_3BO_3	185
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	150—200
$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	170
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	200
$\text{ZrO}(\text{OH})_2$	200—300

В некоторых случаях температуры фазовых переходов у замедлителей горения близки к температурам разложения, что осложняет переработку материалов и введение в них данного замедлителя горения.

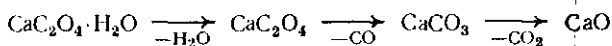
При разложении указанных выше замедлителей горения выделяется вода или диоксид углерода и вода, что указывает на протекание эндотермических процессов, а следовательно, и на снижение горючести. В том случае, если замедлитель горения термически устойчив, учитываются условия его разрушения при взаимодействии с другими добавками или продуктами их разложения.

Например, замедлители горения, приведенные выше, реагируют с галогенводородами. Поэтому их можно применять совместно с галогенсодержащими замедлителями горения; эффект при совместном их использовании с галогенсодержащими замедлителями горения значительно возрастает.

6.2. ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ ГОРЕНИЯ

Наиболее полно изучены термические превращения некоторых замедлителей горения, являющихся одновременно и активными наполнителями (оксалаты и карбонаты металлов, гидроксид алюминия, борная кислота и ее соли). Обычно эти соединения содержат кристаллизационную воду. Следовательно, первым этапом разложения этих веществ является отщепление воды (рис. 6.1). В интервале температур 100—250 °С наблюдается уменьшение массы этих веществ, что обусловлено выделением воды.

Излом на кривой 2 наблюдается при 700—900 °С и объясняется разложением примесей карбоната кальция, а изломы на кривой 1 вызваны разложением оксалата при 346—420 °С и карбоната (при 660—850 °С) кальция:



Разложение смеси влажных карбонатов магния и кальция (кривая 3) происходит с выделением воды (до 210 °С), разрушением карбоната магния (до 480 °С) и карбоната кальция (до 850 °С).

Некоторые соединения, например борная кислота, гидроксид алюминия, разрушаются с выделением воды в несколько стадий. Борная кислота при нагревании

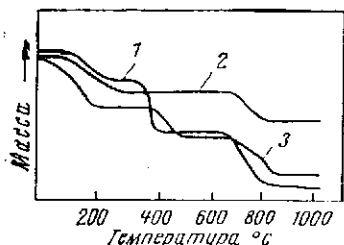
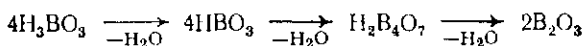


Рис. 6.1. Термогравиметрические кривые разложения некоторых замедлителей горения:

1 — гидрат оксалата кальция; 2 — гидрат силиката кальция; 3 — смесь влажных осадков карбонатов магния и кальция.

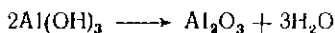
вначале переходит в метаборную, а затем в тетраборную кислоту и, наконец, в борный ангидрид:



Из борсодержащих замедлителей горения наиболее дешевым и широкоприменяемым является борат цинка, который в присутствии галогенсодержащих соединений или полимеров разлагается при высокой температуре с образованием воды, галогенида цинка и борной кислоты [89].

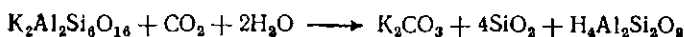
В последнее время применяют полимеры с боразольными или карборановыми группами для повышения огнестойкости полимерных материалов. Полимерные материалы, содержащие карборановые группы, разрушаются с образованием на их поверхности в конечном итоге борного ангидрида с $T_{\text{пл}}$ ниже 500°C . Однако поверхность материала прогревается пламенем горелки до $600\text{--}800^\circ\text{C}$ в зависимости от структуры и состава материала. В результате образование расплава борного ангидрида в поверхностной зоне приводит к охлаждению поверхностных слоев материала. Однако при больших скоростях потока окислителя возможен срыв пленки B_2O_3 . При условии образования в поверхностной зоне материала более устойчивых и тугоплавких продуктов вследствие взаимодействия борного ангидрида с продуктами разложения антиширирующего состава и полимерного материала срыв пленки борного ангидрида может быть предотвращен.

Распространенным алюминийсодержащим замедлителем горения является гидроксид алюминия, разлагающийся с выделением воды



Образовавшийся оксид алюминия является тугоплавким; взаимодействует с кислотами и щелочами и участвует в реакциях комплексообразования.

Алюмосиликаты при взаимодействии с продуктами разложения полимеров распадаются с образованием оксида кремния, алюминия и воды:



Однако применение гидроксида алюминия более эффективно, чем оксида алюминия или оксида кремния. Кислородный индекс эпоксидной смолы при увеличении содержания гидроксида алюминия резко возрастает, а при таком же увеличении содержания Al_2O_3 или SiO_2 уменьшается (рис. 6.2) [218].

Введение в полимеры полисилоксанов приводит к уменьшению вероятности образования расплава и к минерализации остатка. Ниже приведены изменения элементного состава полидиметилсилоксана при 300 и 350 °C [2, с. 25]:

	25 °C	300 °C	350 °C
% C	32,7	28,9	5,9
% Si	38,0	38,8	42,1

При введении в полимеры фенольных смол, аллиловых эфиров повышается содержание углерода в коксовом остатке, т. е. ускоряется коксование. Например, фенольная смола при пиролизе (800—1200 °C) разлагается с образованием 52—54% коксового остатка, элемент-

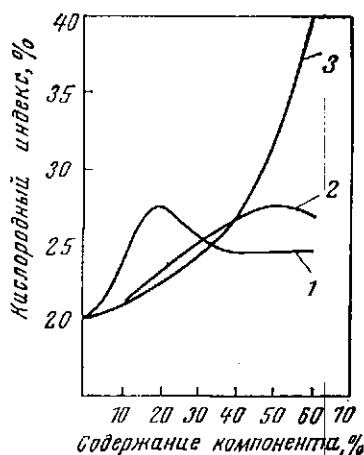


Рис. 6.2. Изменение кислородных индексов эпоксидной смолы с увеличением в ней содержания Al_2O_3 (кривая 1), SiO_2 (кривая 2) и $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (кривая 3).

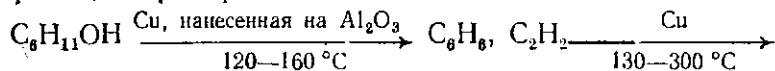
ный состав которого приведен ниже [2, с. 25]:

	Исходный	800 °С	1200 °С
% С	77,0	96,0	99,2
% Н	6,1	1,7	0,3
% О	16,9	2,3	0,5

Аллиловые эфиры легко образуют циклические соединения, что в свою очередь способствует коксованию.

6.3. ЗАМЕДЛИТЕЛИ ГОРЕНИЯ, КАТАЛИЗИРУЮЩИЕ ПРОЦЕССЫ КОКСОВАНИЯ

Большинство из замедлителей горения данной группы применяют в качестве катализаторов более простых процессов, чем коксование. Соединения этой группы выполняют роль катализаторов дегидратации, полимеризации, процессов образования ароматических конденсированных колец (табл. 6.2). Соединения бора и в некоторых случаях соединения алюминия являются хорошими катализаторами реакции дегидратации при температурах ниже 300—350 °С. Дегидратация в присутствии оксидов меди и титана протекает при температурах, превышающих температуру начала разложения большинства полимерных материалов. Вместе с тем медь способствует при сравнительно невысоких температурах образованию ароматических углеводородов из соединений, содержащих ненасыщенные связи или функциональные группировки, например



→ Смесь олефинов, парафинов, ароматических углеводородов, углерода.

Соединения бора, алюминия, кремния, олова, меди, железа проявляют способность катализировать некоторые реакции полимеризации. Отмечено образование графитоподобных материалов при прогреве полимерных материалов или углеводородов на подложках из таких металлов или оксидов металлов в камере рентгеноэлектронного спектрометра. Были исследованы [219] превращения углеводородов в графит при температуре выше 300 °С на подложке из золота. Аналогичные превращения, возможно, происходят на подложках из меди, оксидов алюминия, кремния, а также щелочноземельных ме-

Таблица 6.2. Соединения бора, алюминия, кремния, титана, меди, участвующие в процессе дегидратации [157]

Катализатор	Дегидратация				Полимер, содержащий замедлители горения, аналогичные катализатору
	исходный компонент	конечный продукт	выход продукта, %	условия реакции	
Борофосфат	Пентанол	Пентен	80,0	260 °С, 3 ч	Целлюлоза, аминоальдегидные смолы
Борная кислота	Карбамат аммония	Мочевина	24,5	130 °С, 8 ч	Аминоальдегидные смолы
Оксид алюминия	Этанол	Этилен	100,0	350 °С	Полиорганосилоксаны
Al ₂ O ₃ в адсорбированном слое	Этанол	Продукты дегидратации	50,0	213—217 °С, 20 мин	То же
Алюмосиликат	Этанол	Этилен	83,0	400 °С	»
Медь на силикагеле	Изопропанол	Пропилен, продукты дегидрогенизации, уголь	80,0	600 °С, 1 Бар, 2,24 ч	Полиорганосилоксаны
Диоксид кремния	Этанол	Этилен	100,0	340 °С	Полимеры диенов, полиорганосилоксаны
Оксид меди	Циклогексанол	Циклогексен	—	Выше 300 °С	Эластомерные полиорганосилоксаны
TiO ₂	Этанол	Этилен, этан	—	300—400 °С	Полиорганосилоксаны

Примечание. В таблице приводятся данные для модельных реакций.

Таблица 6.3. Данные по катализу модельных реакций и данные по горючести полимерных материалов, содержащих замедлители горения

Состав материала		Кислородный индекс	Основной полимер	T_d , °C	Продукты деструкции основного полимера	Модельные процессы возможных превращений с продуктами деструкции полимеров			
основной компонент	замедлитель горения					модельная реакция	катализатор	температура реакции, °C	
Сополимер этилена и винилацетата	$Al(OH)_3$ + силосан	28	ПЭ } ПВА }	406 240	Непредельные углеводороды, окисленные формы	Окись этилена →	$Al(OH)_3$	90	
						Полимер;		$Al_2O_3 + SiO_2$	48 ч
						Непредельные углеводороды →			260 350 400
ПВХ с добавками	$Al(OH)_3$	48	ПВХ	250	Ароматические углеводороды	Полимер Бензол →	$AlCl_3$	100	
Сополимер ММА и ненасыщенные полиэфиры	$Al(OH)_3$	36	ПММА	327	ММА, этилен, кислоты, альдегиды	Полифенил Непредельные углеводороды →	Al_2O_3	260	
Каучуки	$Fe(OH)_3$ + ПВХ	29	Полиизопрен	323	Изопрен	Полимер Производные бутадиена →	$FeCl_3$	До 250	
Полистирол	$xMgO \cdot yMgCl_2 \cdot nH_2O$	28	ПС	364	Бензол, стирол	Полимер	MgO	90	

Примечание. Условные обозначения в таблице означают: T_d — температура полураспада; ПЭ — полиэтилен; ПВА — поливинилацетат; ПВХ — поливинилхлорид; ПММА — полиметилметакрилат; ММА — метилметакрилат; ПС — полистирол.

таллов. Сопоставляя данные о каталитической способности замедлителей горения в реакциях дегидратации, полимеризации, в процессах коксования с данными о составе продуктов термической и термоокислительной деструкции полимеров, можно составить представление о вероятности протекания процессов разложения полимерных материалов в присутствии замедлителей горения.

В табл. 6.3 в первых трех колонках приведены данные по горючести материала, в следующих трех даются сведения о деструкции полимера, являющегося основным компонентом материала, а в остальных — условия проведения модельных реакций, в которые вступают продукты деструкции полимеров или подобные соединения. Катализ этих реакций проводится продуктами превращения замедлителей горения или самими замедлителями горения. Интересно отметить, что модельные процессы протекают при более низких температурах, чем разложение материала. Таким образом, замедлители горения способствуют снижению разрушения материала, а в ряде случаев образованию ароматических конденсированных колец. Например, из бензола, образовавшегося при разложении ПВХ, в присутствии хлорида алюминия возможно образование полифенила, участвующего в дальнейшем коксовании. Замедлители горения этой группы нередко применяют в качестве катализаторов при получении графита или графитоподобных веществ.

В работе [117, с. 110] описаны способы получения графита из целлюлозы и ксилана в присутствии диоксида кремния, что, по мнению автора, позволяет регулировать размеры кристаллических образований. Обычно применяемые неорганические соли, основания, элементоорганические или комплексные соединения играют роль не только катализаторов процессов коксования, но, распавшись, сами меняют характер деструкции материала.

На горючесть материалов могут оказывать влияние также отдельные активные группировки [2, 81, 70], например NO , $\text{C}=\text{O}$, C_6H_4 . В некоторых случаях обнаружена линейная зависимость между количеством образующегося кокса и долей ароматических атомов углерода в полимере [220]. Однако, за редким исключением, эта связь не линейна, поскольку при горении материалов наряду с процессами коксования протекают процессы тепло- и массопереноса.

6.4. НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ С УЧАСТИЕМ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ ГОРЕНИЯ

Многие из замедлителей горения, содержащие кроме основных элементов (бора, алюминия, олова, железа и других металлов) кристаллизационную воду, при высоких температурах распадаются с выделением воды. За счет испарения воды в предпламенной зоне снижается температура поверхности материала, а следовательно, и его горючесть. Например, для целлюлозы, обработанной 2% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [117, с. 60], потери массы при пиролизе приблизительно на 15% ниже, чем для необработанной, что обусловлено экзотермическим характером процесса выделения воды из материала.

Температура поверхности при горении борсодержащих полимерных материалов значительно ниже температуры пламени, что в ряде случаев объясняется образованием на поверхности материала оксидной пленки бора (B_2O_3), плавящейся при температуре ниже 500°C. Ниже приведены температуры плавления некоторых борсодержащих соединений:

	Температура плавления, °C
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Начало 54
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	90—95
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	75
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	120
H_3BO_3	171
B_2O_3	460
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	741
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	966
$3\text{ZnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	980

Бораты металлов отличаются высокими температурами плавления, однако при выделении паров воды в процессе горения они вновь увлажняются, плавятся и разлагаются с выделением воды. Например, для борной кислоты температура плавления ниже температуры разложения на 14°C. Возможно, этим и объясняется резкое снижение теплоты пиролиза и сгорания полимерных материалов, содержащих замедлители горения. В частности, для целлюлозы, обработанной 2% буры, теплота пиролиза в 1,5 раза меньше, чем для необработанной [117, с. 66]. Вследствие снижения теплового эффекта процесса и катализа процессов коксования количество угольного остатка увеличивается. При обработке целлюлозных во-

локон 8,3% смеси борной кислоты и буры углеродный остаток увеличивается в 10 раз по сравнению с необработанными волокнами [117, с. 53].

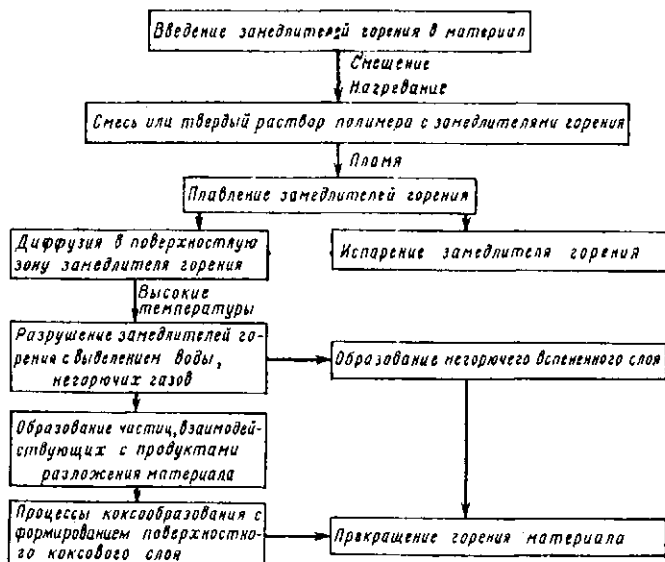
Изменение физических процессов горения полимерных материалов возможно при образовании пенного слоя на поверхности материалов. В зависимости от структуры, состава и количества введенного в материал вспенивателя, в качестве которого может использоваться разлагающийся с выделением негорючих газов (CO_2) замедлитель горения, изменяется толщина вспененного слоя. Была установлена связь между толщиной вспененного слоя и эффективностью снижения горючести [221]. При небольшом вспенивании заметным образом сказываются эндотермические процессы, протекающие в поверхностной зоне горения полимерных материалов. С увеличением толщины вспененного слоя роль этих процессов снижается. Основное влияние на огнестойкость материала в этом случае начинают оказывать процессы теплопередачи. Образующийся при горении вспененный слой препятствует протеканию окислительной деструкции на поверхности, затрудняет тепло- и массоперенос из поверхностной зоны в предпламенную, и наоборот.

6.5. ДЕЙСТВИЕ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ ГОРЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИХ БОР, АЛЮМИНИЙ, КРЕМНИЙ, МЕТАЛЛЫ И ДРУГИЕ АКТИВНЫЕ ГРУППИРОВКИ

Действие замедлителей горения в полимерных материалах трудно объяснить на основании каких-либо общих принципов, хотя в той или иной степени при разложении всех замедлителей горения этой группы проявляется влияние структуры и активных групп. При разрушении этих групп образуются негорючие газы или пары и частицы, принимающие участие в коксовании материала. Образование газов или паров в некоторых случаях сопровождается вспениванием поверхностного слоя материала. В свою очередь это приводит к уменьшению теплопроводности материала и снижению температуры поверхностного слоя. Из предыдущего следует, что замедлители горения этой группы способствуют снижению горючести материалов, если: уменьшается температура поверхности материала, преобладают процессы, обратные разложению, или процессы, способствующие

коксованию материалов. Замедлители горения этой группы являются активными наполнителями. При воздействии пламени на материал наблюдается плавление введенных замедлителей горения и затем разрушение их с образованием негорючих газов или паров (зачастую H_2O и CO_2). Вследствие плавления или испарения с поверхности химических частиц не происходит прогрева материала до высоких температур.

Плавясь и разлагаясь, замедлители горения диффундируют из зоны пиролиза в поверхностную зону, в которой происходят дальнейшие термические превращения их, сопровождающиеся в некоторых случаях вспениванием поверхностного слоя и образованием практически всегда активных частиц, взаимодействующих с продуктами разложения материала. Вспенивание поверхностного слоя приводит в конце концов к прекращению горения материала, а активные частицы содействуют процессам полимеризации и коксообразования. Ниже приведена схема действия замедлителей горения, содержащих бор, алюминий, кремний, металлы:



Эта схема отражает изменения, происходящие с материалом и такими замедлителями горения, как карбонаты щелочноземельных металлов (кальция и магния), бораты натрия, цинка, силикаты натрия, алюминия, гидроксиды алюминия и других металлов. Данные соединения содержат кристаллизационную воду. Поэтому первым процессом является отщепление и испарение из веществ воды. Этот процесс протекает ступенчато. Температурный интервал его размыт и зависит от количества кристаллизационной воды в веществе.

Схема приближена и является ориентировочной для характеристики действия замедлителей горения этой группы. Как указывалось ранее, эффективность таких замедлителей горения сравнительно мала, поэтому их применяют совместно с основными замедлителями горения (фосфор- и галогенсодержащими). Так как токсичность этих замедлителей горения невелика, их используют в композициях для снижения токсичности газов и паров, выделяющихся при разложении галоген- и фосфорсодержащих замедлителей горения.

При совместном использовании галоген- и фосфорсодержащих замедлителей горения с веществами, рассмотренными в данной главе, повышается пожаробезопасность полимерных материалов.

СИНЕРГИЗМ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ ГОРЕНИЯ

Для снижения горючести полимерного материала более эффективно применять смеси замедлителей горения (антипирлирующие составы). Антипирлирующие составы содержат основные замедлители горения и синергисты — вещества, усиливающие их действие. Для того чтобы выяснить, какой из антипирлирующих составов является эффективным, необходимо знать природу синергизма (механизм усиления действия замедлителей горения в материале). Синергизм проявляется в узкой области концентраций компонентов антипирлирующего состава. Различают [212] три вероятных эффекта при действии смеси замедлителей горения на материал: 1) аддитивный, когда эффект действия антипирлирующего состава равен сумме эффектов действия его компонентов; 2) синергический, когда суммарный эффект действия компонентов состава превышает аддитивный; 3) антагонистический, когда общий эффект действия компонентов состава ниже аддитивного. Эффективность действия антипирлирующих составов оценивают по процентному содержанию основных элементов (P, Cl, N и др.) в материале, при котором происходит самозатухание материала. В работе [2, с. 71] предложено оценивать элементный состав антипирлирующих составов (синергических смесей) по условному элементному эквиваленту. Известно [222], что для придания материалу свойства самозатухания в большинстве случаев вводят в него не менее 5% фосфора, 10% брома или 35% хлора. Условный элементный эквивалент соответствует по величине наименьшему из значений содержания элемента в материале, т. е. равен 5.

Изменение горючести полимерного материала в большинстве случаев происходит антибатно (см. рис. 5.5) в зависимости от содержания того или иного элемента или группировки. При равенстве всех прочих условий (плотности упаковки, близости структуры полимеров) такая зависимость может быть линейной. Поэтому функцию, характеризующую горючесть, можно приближенно пред-

ставить в виде уравнения:

$$X_{A,B} = X_A + X_B + S_{A,B} \quad (7.1)$$

где $X_{A,B}$ — общий эффект действия антипирирующего состава, содержащего компоненты А и В; X_A — эффект действия замедлителя горения А; X_B — эффект действия замедлителя горения В; $S_{A,B}$ — поправка, учитывающая тип эффекта.

При $S_{A,B} = 0$ эффект аддитивный, при $S_{A,B} > 0$ эффект синергический, при $S_{A,B} < 0$ антагонистический. Эффекты X_A и X_B есть функции от концентраций компонентов А и В, т. е. $X_A = F(C_A)$; $X_B = F(C_B)$. Подставив значения X_A и X_B в уравнение (7.1), получим:

$$X_{A,B} = F(C_A + C_B) + S_{A,B}$$

Пусть при наличии компонента В в антипирирующем составе при горении материала наблюдается синергический эффект.

Если заменить компонент В на В' или В'', которые приводят соответственно к аддитивному или антагонистическому эффекту, то при условии $C_B = C_{B'} = C_{B''}$, можно, выяснив влияние $S_{A,B}$ на $X_{A,B}$ (рис. 7.1).

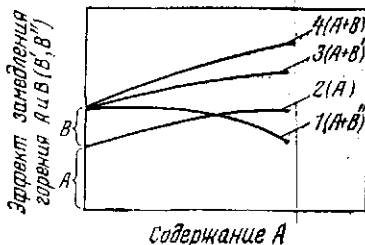
Снижение эффекта замедления горения (кривая 1) свидетельствует о наличии в материале антагонистических добавок (В''). При введении в материал компонента В' (кривая 3) при горении проявляется аддитивный эффект (кривые 2 и 3 параллельны). Наибольшее увеличение эффекта замедления горючести материала происходит при наличии в нем синергических добавок (В). Таким образом, синергизм возможен в том случае, когда

$$\frac{\partial X}{\partial [A]_{a,b}} > \frac{\partial X}{\partial [A]_{a,0}}$$

Удобнее воспользоваться при определении эффекта действия антипирирующих составов условным элементарным

Рис. 7.1. Эффект действия добавок (В, В', В'') на материал, содержащий замедлитель горения А, в зависимости от содержания А в материале:

1 — антагонистический; 2 — эффект замедления горения от содержания А; 3 — аддитивный; 4 — синергический.



эквивалентом. Для той же смеси компонентов А и В (B' , B'') можно записать

$$c = a[A] + kb[B]$$

где c — условный элементный эквивалент или процентное содержание элементов в смеси в пересчете на определенный элемент; a и b — содержание элементов (P, Cl, N и др.) в компонентах А и В, $[A]$ и $[B]$ — концентрации компонентов А и В в смеси; k — переводной коэффициент.

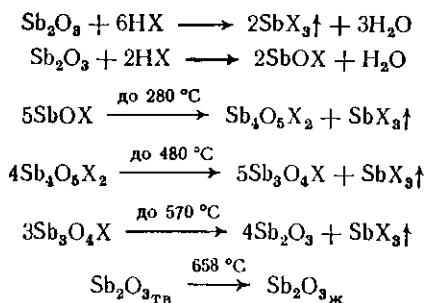
Например, содержание фосфора в полнакрилатах для придания им свойства самозатухания должно быть равно 5%, а содержание брома для получения равноценного эффекта — 16%. Условный элементный эквивалент равен 5. В присутствии 1% фосфора, т. е. при замене 4% P на Br, для достижения аддитивного эффекта содержание Br в полнакрилатах должно быть равно 12,8%*. В таком случае $k = 4/12,8 \approx 0,31$. В действительности снижения горючести достигают при меньшем содержании брома и условном элементном эквиваленте 1,93, т. е. для получения самозатухающего материала на основе полнакрилатов в него достаточно ввести 1% фосфора и 3% брома. Синергизм можно оценить по величине Δc или $\Delta c/c \cdot 100\%$. Величина Δc в данном случае равная 3,06, означает разницу между условными элементными эквивалентами при аддитивном и синергическом эффектах. Конкретные примеры проявления синергизма или антагонизма замедлителей горения и объяснения причин этого приведены ниже при рассмотрении антипирлирующих составов, содержащих сурьму и галогены, фосфор и галогены, фосфор и азот и др.

7.1. АНТИПИРЛЮЮЩИЕ СОСТАВЫ, ВКЛЮЧАЮЩИЕ СУРЬМУ И ГАЛОГЕНЫ

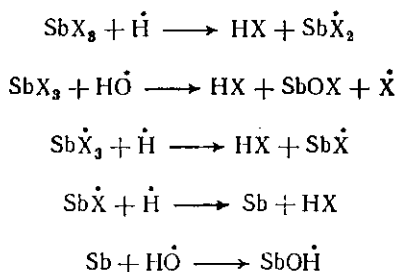
Синергические смеси, содержащие сурьму и галогены, наиболее широко применяют на практике. Обычно совместно с галогенсодержащими замедлителями горения используют триоксид сурьмы. В зоне пиролиза продукты разложения галогенсодержащих замедлителей горения

* На 1% фосфора приходится 3,2% Br.

(например, HX) взаимодействуют с триоксидом сурьмы по следующей схеме:



Летучие галогениды сурьмы реагируют с радикалами $\dot{\text{H}}$ или $\dot{\text{HO}}$ с образованием галогенводородов. При протекании данных реакций образуются активные гидроксиды сурьмы:



При изменении концентрации галогенсодержащего замедлителя горения возможно изменение кинетики процесса горения материала. Например, синергизм проявляется при использовании пентабромтолуола совместно с триоксидом сурьмы в сшитых полиэфирах [218] (рис. 7.2). При этом с увеличением концентрации пентабромтолуола в области 4—6% при неизменном содержании триоксида сурьмы наблюдается резкое уменьшение времени самостоятельного горения материала.

В зависимости от материала и вида галогенсодержащего замедлителя горения меняется содержание триоксида сурьмы в материале, необходимое для придания ему свойства самозатухания (табл. 7.1).

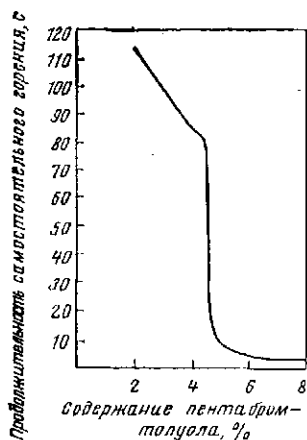


Рис. 7.2. Изменение продолжительности самостоятельного горения полиэфира, содержащего триоксид сурьмы и пентабромтолуол, в зависимости от содержания пентабромтолуола [212].

Соотношение атомов галогена к атомам сурьмы зависит от вида материала. Так, соотношение X/Sb при $X=Br$ меньше, чем при $X=Cl$, особенно при использовании галогенсодержащих замедлителей горения и триоксида сурьмы в полиэфирах (Cl/Sb в 4,5 раза больше Br/Sb). Увеличение содержания триоксида сурьмы в материале выше 15% приводит к существенному ухудшению физико-механических свойств материала [223].

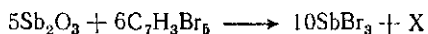
Кроме триоксида сурьмы применяют и другие ее соединения, такие, как галогениды сурьмы, органические соединения сурьмы, которые лучше совмещаются с материалом. Эти замедлители горения более летучи, чем триоксид сурьмы. Поэтому их действие в большей сте-

Таблица 7.1. Содержание галогена и триоксида сурьмы, необходимое для обеспечения самозатухания некоторых полимеров [81, с. 25]

Полимер	Содержание галогенов, %		Содержание Sb_2O_3 , %	Соотношение атомов X/Sb
	хлор	бром		
Полиолефины	8	—	5	5,5
	—	6	3	3,0
Полиакрилонитрил	8	—	2	13,7
	—	6	2	4,5
Полистирол	7—8	—	7	3,0
	—	7	7	1,5
Полиэфиры	16—18	—	2	27,4
	—	8—9	2	6,0
Полиуретаны	4	—	4	3,0
	—	2,5	2,5	1,5

пени проявляется в газовой фазе и меньше в твердой. В зоне пиролиза и поверхностной зоне указанные соединения способствуют образованию коксового остатка. Эти соединения не нашли еще промышленного применения и в некоторых случаях [224] они менее эффективны, чем триоксид сурьмы.

Образование галогенидов сурьмы из триоксида сурьмы и галогенсодержащих соединений является эндотермическим и протекает по следующей реакции



где X — углеводородный остаток.

Синергические смеси могут состоять более, чем из двух компонентов. Например, возможно применение двух галогенсодержащих соединений (бром- и хлорсодержащих) и триоксида сурьмы. Обычно для большинства полимерных материалов оптимальное соотношение $\text{X/Sb} \geq 3$.

Согласно данным табл. 7.2, меньшее время самостоятельного горения характерно для материалов с соотношением $\text{X/Sb} > 3$. При наличии в полиэфире хлора его горючесть увеличивается, для равноценного с бромсодержащими полиэфирными эффектами снижения горючести необходимо увеличить соотношение X/Sb примерно в три раза. Например, композиционный материал на основе полибутилентерефталата (к. и=50) получают [226] путем введения в него хлорсодержащего замедлителя горения и триоксида сурьмы при соотношении $\text{Cl/Sb} = 18,3$. Для сравнения огнестойкий полибутилентерефталат (к. и=31,5) получают, применяя гексбромбензол, соль $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и стеклянное волокно, при соотношении $\text{Br/Sb} 4,3$. Интересно отметить, что для композиции на основе полистирола, в которую введены бромсодержащий замедлитель горения и триоксид сурьмы, к. и=30; при $\text{Br/Sb} > 3$ (около 4) и к. и=26,3 при $\text{Br/Sb}=3$. Таким образом, наблюдается совпадение в этих случаях соотношений X/Sb , при которых в различных композициях и даже в различных видах материалов достигается один и тот же или аналогичный эффект снижения горючести.

Таблица 7.2. Время самостоятельного горения сшитых полиэфиров, содержащих пентабромтолуол (ПБТ), хлорированный парафин (ХП) и триоксид сурьмы [225]

Содержание, %						Соотношение X/Sb	Время самостоятельного горения, с
ПБТ	ХП	Sb ₂ O ₃	Br	Cl	Sb		
5,5	2,0	4,5	4,52	1,40	3,76	3,0	2,8
7,2	0,0	4,5	5,91	0,00	3,76	2,4	2,6
0,0	8,2	4,5	0,00	5,74	3,76	5,2	5,6
8,0	4,0	4,0	6,57	2,80	3,34	5,8	1,4
11,5	0,0	4,0	9,44	0,00	3,34	4,3	1,4
0,0	13,2	4,0	0,00	9,24	3,34	9,5	3,6

В результате взаимных превращений замедлителей горения и взаимодействия этих замедлителей с продуктами разложения материала создаются благоприятные условия для его коксования. Образовавшиеся при протекании этих процессов галогениды сурьмы, являясь кислотами Льюиса, позволяют увеличить содержание углерода или графитоподобных веществ в поверхностных слоях материалов.

7.2. МЕТАЛЛ- И ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ СИНЕРГИЧЕСКИЕ СМЕСИ

Синергизм галогенсодержащих замедлителей горения и металлсодержащих соединений, за исключением сурьмосодержащих, изучен недостаточно. Известны отдельные взаимодействия оксидов металлов, например олова, железа, алюминия, с активными галогенсодержащими частицами. В частности, оловянная кислота [195] в присутствии галогенсодержащих веществ по эффективности снижения горючести сравнима с триоксидом сурьмы. Эта кислота способна проявлять себя как замедлитель горения в твердой фазе и в предпламенной зоне вследствие образования летучих галогенидов олова типа SnX₄. Вместе с тем SnX₄ относится к сильным кислотам Льюиса и галогенирующим агентам, способным оказывать каталитическое действие на процессы коксования и образования углеродных веществ, обедненных водородом и, следовательно, менее подверженных горению.

Таблица 7.3. Кислородные индексы композиций с различным содержанием в них компонентов

Содержание компонентов в полипропилене, масс. ч. на 100 масс. ч. полипропилена			Кислородный индекс полипропилена, %
$\text{SnO}_2 \cdot 1,4 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}_3(\text{BO}_3)_2 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$	перхлорциклопентадекан	
5	15	40	23,9
7	13	40	24,2
10	10	40	25,4
20	0	40	24,7
0	20	40	21,0
0	0	0	17,9

Продукты, аналогичные указанным катализаторам, вероятно, получаются при наличии в синергической смеси поливинилхлорида и оксидов железа (Fe_2O_3). Действительно, сополимер на основе акрилонитрила, бутадиена и стирола, содержащий 20 масс. ч. поливинилхлорида и 1 масс. ч. триоксида железа, при соотношении Cl/Fe , равном 16,5, имеет кислородный индекс 33,7 [204]. При отсутствии в сополимере триоксида железа кислородный индекс его снижается на 37%, а при отсутствии поливинилхлорида на 41%, что свидетельствует о близких вкладах в снижение горючести оксида железа и поливинилхлорида. Кислородный индекс сополимера без обеих добавок равен 18,5.

Для снижения горючести полиолефинов, полиэфигов, полиуретанов нередко применяют синергические смеси, содержащие более двух компонентов, например оксид металла, соль другого металла и галогенсодержащие соединения [213]. В данном случае для снижения горючести полипропилена применяли гидроксид олова, борат цинка и перхлорциклопентадекан (табл. 7.3). Наиболее эффективно использовать в равных количествах борат цинка и гидроксид олова при соотношении металлсодержащих соединений к галогенсодержащему замедлителю горения 1:2. По сравнению с боратом цинка при уменьшении содержания гидроксида олова до нуля кислородный индекс существенно снижается, что указывает на вероятность взаимодействия хлорорганического агента (или продукта разложения) с гидроксидом олова.

Таблица 7.4. Содержание фосфора и галогена и условные элементные эквиваленты смесей замедлителей горения (при условии придания материалам свойства самозатухания)

Полимер	Содержание фосфора и галогена, %				Условный элементный эквивалент	
	фосфор	галоген	аддитивный эффект (I)	реальный эффект (II)	I	II
Полиолефины	5	40 Cl	2,5 P — 20 Cl	2,5 P — 9 Cl	5,0	3,6
Полиакрилаты	5	20 Cl	2,0 P — 12,8 Cl	2,0 P — 4,0 Cl	5,0	3,0
	5	16 Br	1,0 P — 12,8 Br	1,0 P — 3,0 Br	5,0	1,9
Полиакрилонитрил	5	10 — 15 Cl	1 — 2 P — 6 — 9 Cl	1 — 2 P — 10 — 12 Cl	5,0	5 — 5,3
Полиакрилонитрил	5	10 — 12 Br	1 — 2 P — 6 — 9 Br	1 — 2 P — 5 — 10 Br	5,0	4,5 — 5,2
Полиуретаны	1,5	18 — 20 Cl	1 P — 6 — 7 Cl	1 P — 10 — 15 Cl	1,5	1,8 — 2,1
		12 — 14 Br	0,5 P — 8 — 9 Br	0,5 P — 4 — 7 Br	1,5	1,0 — 1,3
Полиэфир	5	25 Cl	1 P — 20 Cl	1 P — 15 — 20 Cl	5	3 — 5
		12 — 15 Br	2 P — 7 — 9 Br	2 P — 6 Br	5	4,5
Эпоксидные смолы	5	26 — 30 Cl	2 P — 16 — 18 Cl	2 P — 6 Cl	5	2 — 3,2
		13 — 15 Br	2 P — 8 — 9 Br	2 P — 5 Br	5	3,7 — 3,9
	6	26 — 30 Cl	2 P — 13 — 15 Cl	2 P — 6 Cl	6	2 — 3
		13 — 15 Br	2 P — 7 — 8 Br	2 P — 5 Br	6	3,5 — 4,0

Гидроксид алюминия, оксид алюминия и его соли можно использовать в качестве замедлителей горения и активных наполнителей в полимерных композициях. Эффективность их действия повышается в присутствии галогенсодержащих замедлителей горения. Отмечено [227, 228] проявление синергизма при введении в поливинилхлорид смеси триоксида сурьмы и гидроксида алюминия. При этом оптимальным считают соотношение гидроксида алюминия и триоксида сурьмы, равное 3 [228].

К синергистам относят также гидроксиды ряда щелочноземельных металлов, органические соединения металлов, среди которых по эффективности выделяют ферроцен.

Влияние галогенсодержащих замедлителей горения совместно с ферроценом на горючесть полимерных материалов рассматривается ниже.

7.3. СИНЕРГИЗМ ФОСФОР- И ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ ГОРЕНИЯ

Синергизм фосфор- и галогенсодержащих антипирлирующих составов проявляется при определенных концентрациях компонентов состава: для каждого полимерного материала. Согласно работе Лайонса [81, с. 20—24] для придания полимерам свойства самозатухания в них необходимо вводить фосфор- и галогенсодержащие соединения в соотношении, при котором обеспечивается уменьшение общего процентного содержания фосфора и галогена в материале и соответствующего этому содержанию условного элементного эквивалента. В табл. 7.4 приведены условные элементные эквиваленты при аддитивном и реальном эффектах. Анализируя табл. 7.4, можно сделать следующие выводы:

1. Для придания свойства самозатухания в большинстве полимеров (за исключением полиуретанов и эпоксидных смол) необходимо ввести одинаковое количество фосфора, что говорит о близком химизме взаимодействия фосфорсодержащих частиц с продуктами разложения большинства полимеров.

2. В полиолефинах и полиуретанах фосфор является более эффективным, чем галогены.

3. Вклад от введения брома и хлора в полиакрилонитрил практически одинаков, близки по эффективности

действия в полнакрилатах бром- и хлорсодержащие соединения. Для снижения горючести остальных полимеров, приведенных в таблице, более эффективно вводить соединения брома, чем хлора.

4. Синергизм фосфор- и галогенсодержащих веществ проявляется при введении их в полиолефины, полиакрилаты, эпоксидные смолы. При этом синергические смеси, содержащие фосфор и хлор, являются более эффективными, чем фосфор- или хлорсодержащие соединения, применяемые каждый в отдельности.

5. Фосфорхлорсодержащие смеси оказались неэффективными при их введении в полиакрилонитрил и в поллуретаны, мало эффективными при введении в полиэфир. При горении полимеров для первых двух наблюдается антагонистический эффект снижения горючести, а для последнего — аддитивный.

6. При введении фосфорбромсодержащих смесей в полиакрилонитрил наблюдается аддитивный эффект снижения горючести материала. В случае применения смесей подобного типа в полиэфирах достигается эффект снижения горючести, превышающий на 11% эффект, получаемый при использовании фосфор и бромсодержащих замедлителей горения каждого в отдельности.

7. Эффективность действия замедлителей горения в синергических смесях не равноценна эффективности их действия каждого в отдельности. Например, бромсодержащие соединения на 25% эффективнее их хлорсодержащих аналогов, а в синергических смесях эти соединения уже на 78% эффективнее хлорсодержащих в фосфоргалогенсодержащих смесях.

Приведенные данные можно использовать для приближенной ориентировки при составлении рецептур синергических смесей (антипирлирующих составов). Однако приведенные в табл. 7.4 содержания элементов в синергических смесях, можно рассматривать как приближенные величины. В конкретных композициях возможно уменьшение содержания элементов. На примере полиэфирных композиций можно показать, что эффективность фосфор- и хлорсодержащих замедлителей горения при совместном использовании может быть выше, чем указано в табл. 7.4. При введении ди(метакрилоксиэтил)-метилфосфоната (ДММФ) в полиэфирные композиции на основе полиэтиленфумараттетрахлорфталата

(ПЭФТХФт) и стирола с общим содержанием хлора, равным 16,5%, и фосфора — 0,6% эффективность повышается на 72%. При этом условный элементный эквивалент соответствует 2,9, потери массы при горении 8,5%, время самостоятельного горения 3 с. Согласно табл. 7.4, эффективность от применения лучших антипиренирующих составов (с условными элементными эквивалентами, равными ≈ 3) в полиэфирах равна 67%, возможен также аддитивный эффект. Менее эффективна полиэфирная композиция с общим содержанием хлора 13,1% и фосфора 1,8%, условный эквивалент которой равен 3,7, потери массы при горении 10%, время самостоятельного горения 10 с. По сравнению с аддитивной смесью условный элементный эквивалент для этой композиции на 35% меньше.

Интересно выяснить, как изменяется эффективность действия замедлителей горения с уменьшением содержания атомов водорода в полимерах, поскольку при таком уменьшении снижается вероятность образования активных водородсодержащих радикалов. Приведенные в табл. 7.4 значения содержания галогенов, введенных в полиэтилен, полиметилметакрилат, полиакрилонитрил, соответствуют определенной доли атомов водорода, замещенных в полимере на галоген:

	Поли- этилен	Полиме- тилмета- крилат	Полиакрило- нитрил
Содержание галогенов, %			
хлора	40	20	15
брома	—	16	12
Доля замещенных атомов во- дорода			
хлором	0,51	0,70	0,27
бромом	—	0,49	0,20

Согласно приведенным данным, нет линейной зависимости между долей замещенных атомов водорода хлором и его содержанием, достаточным для достижения эффекта самозатухания (% Cl). Вместе с тем наблюдается такая зависимость содержания Cl от содержания водорода в рассматриваемых полимерах (рис. 7.3). Такая зависимость казалось бы подтверждает гипотезу о влиянии на горючесть полимеров числа атомов водорода, замещенных на другие элементы или группировки, которые не образуют с кислородом активных радикалов

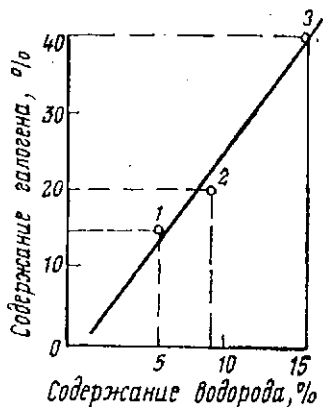


Рис. 7.3. Изменение содержания галогена, необходимого для придания полимерам свойства самозатухания, в зависимости от содержания водорода в полиэтилене (1), полиметилметакрилате (2), полиакрилонитриле (3).

[42]. Однако имеются данные, которые противоречат этой гипотезе. Действительно в полимеры независимо от содержания в них водорода для придания им свойства самозатухания необходимо ввести 5% фосфора.

В синергических фосфорхлорсодержащих смесях эффективное содержание хлора, необходимое для снижения горючести материала до эффекта самозатухания, должно быть равно: для полиэтилена 10,8%, полиметилметакрилата 4%, полиакрилонитрила 10% (при содержании фосфора, равном 2%). При этом установить какую-нибудь связь с содержанием водорода или долей атомов водорода, замещенных в полимерах атомами галогена и фосфора, не представляется возможным.

Оценку оптимальных концентраций элементов (фосфор- и галогенсодержащих замедлителей горения), при которых обеспечивается уменьшение горючести и повышение огнестойкости полимерных материалов, можно проводить по изменению какого-либо показателя горючести от соотношения элементов X/P. Согласно данным, приведенным в табл. 7.5, потери массы во время горения при малых значениях Cl/P невелики, при Cl/P=2—7 наблюдается в основном увеличение горючести, а при больших значениях Cl/P возможно уменьшение горючести.

Как следует из данных табл. 7.5, в средней области соотношений Cl/P наблюдается увеличение потерь массы при горении полиэфирных материалов (рис. 7.4). Однако по времени самостоятельного горения характер зависимости может быть иным, так как с увеличением содержания фосфора в материале увеличиваются процессы коксообразования и снижается скорость горения.

В табл. 7.6 приведены данные по влиянию фосфор- и хлорсодержащих добавок на образование и прочность кокса пенопласта. Без замедлителей горения коксования этого материала не происходит. Хлорсодержащие замедлители горения приводят к образованию небольшого количества кокса. При совместном присутствии в материале фосфора и хлора образуется непрочный кокс. Прочный кокс образуется при наличии в материале одного фосфора, при этом существенно повышается температура самовоспламенения материала.

Время самостоятельного горения при введении в материал галогенсодержащих соединений, несмотря на сравнительно высокие потери массы при горении, может быть небольшим или равным нулю (образец затухает сразу при вынесении его из пламени).

Таблица 7.5. Характеристика трехмерных фосфорхлорсодержащих полиэфиров [2, с. 64]

Полиэфир	Содержание элемента, %		Изменение содержания фосфора во внутренних слоях полимера		Cl/P	Условный элементный эквивалент	Потери массы при горении, %	Время самостоятельного горения, с
	фосфор	хлор	ΔР, %	ΔР/P, %				
ДМХ, АГФп, ДМЭ, ДАМФ	1,8	13,1	1,1	60	7,3	3,7	10,0	10
ДМХ, АГФп, ГМА, ДАМФ	2,1	14,4	—	—	6,9	4,2	12,4	15
ПЭФТХФп, С, ВИНИФос	0,6	16,5	0,6	100	30	2,9	8,5	3
ПЭФАФ, ВИНИФос	8,2	9,1	—	—	1,1	9,5	5,2	0
ПЭФТХФт, С, ДММФ	2,2	15,1	0,44	20	6,7	4,4	11,0	—
ПЭФХ, ТГМ, ДММФ	2,5	16,1	0,42	17	6,4	4,8	16,0	6
ПЭФХ, ДММФ	4,4	17,2	1,2	27	3,8	6,9	10,0	0
ПЭФХ, ДММФ	6,4	11,9	1,3	20	1,9	8,1	12,0	4

Примечание. ДМХ — полидиэтиленгликольфумаратхлорэндат, АГФп — поли(моноаллилглицерин)пропиленфталат, ДМЭ — диметакрилат этиленгликоля, ДАМФ — диаллилметилфосфонат, ГМА — глицидилметакрилат, ПЭФТХФт — полиэтиленфумараттетрахлорфталат, С — стирол, ВИНИФос — дихлорэтивинилфосфонат, ПЭФАФ — полиэтиленфумараталлилфосфонат, ДММФ — диметакрилоксиэтил)метилфосфонат, ПЭФХ — полиэтиленфумаратхлорэндат, ТГМ — диметакрилат триэтиленгликоля.

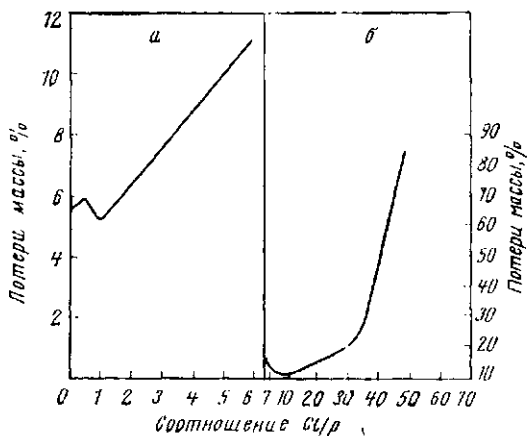


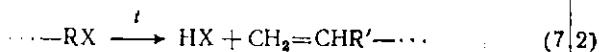
Рис. 7.4. Зависимость потерь массы при горении фосфорхлорсодержащих трехмерных полиэфигов от соотношения Cl/P:
 а — олигофумарат, сшитый ди(β,β'-хлорэтил)винилфосфонатом; б — олигофумарат, сшитый ди(метакрилоксиэтил)метилфосфонатом.

Таблица 7.6. Влияние фосфор- и хлорсодержащих добавок на температуру самовоспламенения и прочность кокса пенопласта [110]

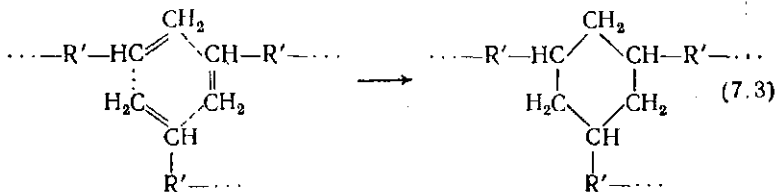
Содержание замедлителя горения, %		Температура самовоспламенения, °С	Коксуюмость
фосфорсодержащего	хлорсодержащего		
0	0	510	Не коксуетя
0	50	510	Мало коксуетя
5	50	538	Образуется непрочный кокс
10	0	594	Образуется прочный кокс

На основании результатов, полученных при исследовании газовой выделения из материалов при 350 °С, и данных термогравиметрии можно предположить следующую схему взаимодействия фосфор- и галогенсодержащих частиц в зоне пиролиза фосфоргалогенсодержащих материалов:

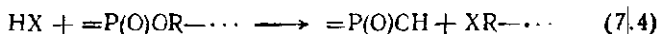
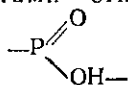
1. Алифатические галогенсодержащие фрагменты в материале деструктурируют с образованием галогенводородов



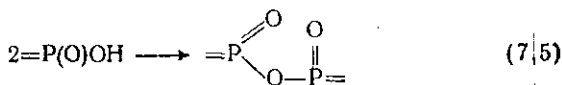
2. При этом образуются соединения с ненасыщенными связями, взаимодействие между которыми может привести к образованию углеродных слоев



3. Выделяющийся галогенводород при взаимодействии с алифатическими фосфорсодержащими фрагментами стимулирует образование кислых группировок

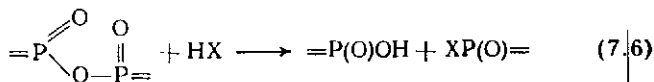


4. При взаимодействии этих группировок образуются пирофосфатные мостики (за счет процесса дегидратации)



а затем полифосфорная кислота, которая в свою очередь катализирует процессы дегидратации и коксования.

5. При образовании достаточного количества галогенводородов вероятно взаимодействие их с пирофосфатными группировками с образованием галогенфосфорсодержащих фрагментов $\text{XP}(\text{O})=$



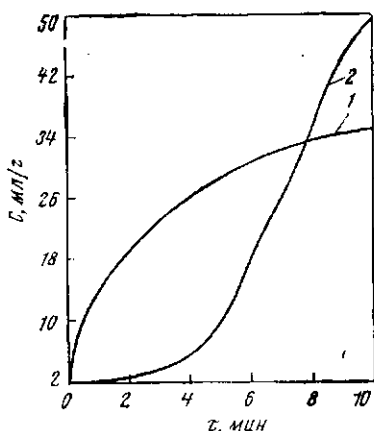


Рис. 7.5. Кривые газовой выделения (HCl), полученные при пиролизе (350 °C) фосфорхлорсодержащих полимеров с соотношением Cl/P, равным 30 (кривая 1) и 7 (кривая 2):

C — содержание HCl в газовой смеси при сжигании полимера массой 1 г; τ — продолжительность выделения HCl.

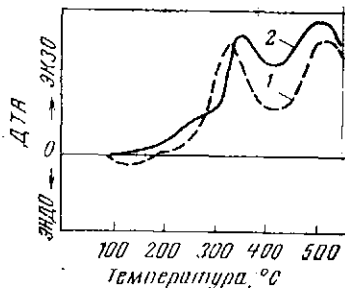
При высоких значениях соотношений X/P (обычно более 15) наличие фосфора в фосфоргалогенсодержащих полимерах снижает степень дегидрогалогенирования и окисления на первом этапе деструкции материала. Фосфорсодержащие частицы почти полностью диффундируют из зоны пиролиза в поверхностную зону материала (см. табл. 7.5). В этом случае на кривой газовой выделения отсутствует участок, соответствующий индукционному периоду выделения галогенводорода (рис. 7.5, кривая 1).

Если $X/P < 2$, то ускоряются процессы образования полифосфорной кислоты, что обуславливает эффективный катализ процессов коксования. При этом диффузия фосфорсодержащих частиц из внутренних слоев материала к поверхности усиливается (см. табл. 7.5), возрастает эндотермический эффект в области температур до 250 °C (рис. 7.6, кривая 1), а кривые газовой выделения имеют S-образный характер.

При значениях $X/P > 3$ в ряде случаев протекают процессы (см. реакции 7.3 и 7.6).

Согласно термограмме (рис. 7.6, кривая 2), в области температуры 300 °C, до которой прогреваются внутренние слои фосфорхлорсодержащего материала (Cl/P=6,9), наблюдаются экзотермические эффекты, связанные с процессами термоокисления. В то же время кривая газовой выделения этого материала имеет S-образный характер (см. рис. 7.5, кривая 2). Сравнительно высокое значение времени самостоятельного горения (см. табл. 7.5) этого материала свидетельствует о нарушении синергизма. Возможно, это обусловлено образованием хлороксида фосфора, который при 900—1000 °C

Рис. 7.6. Термограммы фосфор-хлорсодержащих полимеров при отношении Cl/P=1,1 (кривая 1) и Cl/P=7 (кривая 2).



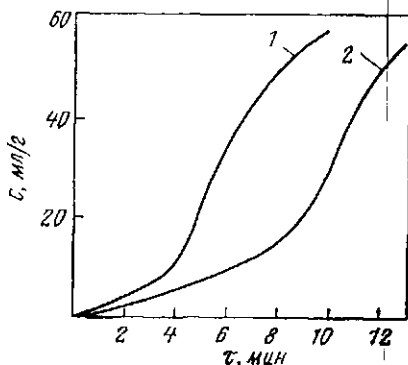
может взаимодействовать [223] с кислородом воздуха с образованием P_4O_{10} и Cl_2 . Образующиеся вещества являются плохими ингибиторами горения в газовой фазе.

При образовании более сложных частиц, содержащих галоген и фосфор, без дополнительных исследований довольно трудно объяснить реальные результаты. Вследствие образования сложных галогенсодержащих частиц меняется скорость горения и разложения полимерных материалов. Например, при замене остатка тетрахлорфталевого ангидрида на остаток хлорэндикового в трехмерных фосфорхлорсодержащих полимерах на кривых газовой выделения при пиролизе полиалкиленхлорэндата имеется более пологий участок (соответствующий индукционному периоду при разложении), чем на кривой газовой выделения полиалкилентетрахлорфтала (рис. 7.7).

Возможно изменение схемы разложения при замене в полиэфирной композиции диаллилметилфосфоната или дихлорэтилвинилфосфоната на ди(метакрилоксиэтил)метилфосфонат, при введении которого в полимер возрастает вероятность протекания процессов деполимеризации

Рис. 7.7. Кривые газовой выделения, полученные в результате разложения при 350 °C трехмерных хлорфосфорсодержащих полимеров с тетрахлорфталевым (кривая 1) и хлорэндиковым (кривая 2) остатком в звене:

C — содержание газа, выделяющегося в газовую смесь при сжигании навески полимера массой 1 г; τ — продолжительность выделения газа в поверхностную зону.



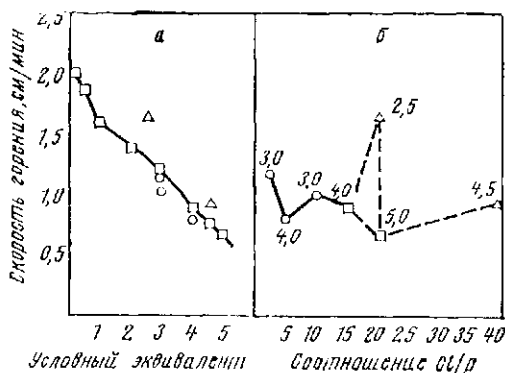


Рис. 7.8. Оценка эффективности действия смесей замедлителей горения, содержащих P и Cl, на снижение горючести материалов в зависимости от условного элементного эквивалента (а) и соотношения Cl/P (б):

Δ — антагонистический эффект; ○ — синергический эффект; □ — аддитивный эффект.

с выделением фосфорсодержащего мономера. Однако характер зависимости изменения потерь массы при горении фосфорхлорсодержащих трехмерных полиэфиров от соотношения Cl/P существенно не зависит от того, образуются ли простейшие или сложные галоген- или фосфорсодержащие продукты деструкции. Наблюдается сдвиг нарушений синергизма, в частности, в полимерах на основе ДММФ в область меньших соотношений Cl/P (рис. 7.4).

В целом схемы, подобные приведенной ранее, несмотря на наглядность и полезность для понимания механизма процессов, удовлетворительны для предсказания поведения только близких по строению полимеров. Примером тому могут служить совершенно иные результаты, полученные при исследовании синергизма хлор- и фосфорсодержащих замедлителей горения в полиэфирах другого строения [212]. Эффективность действия смесей замедлителей горения в этом случае можно оценить, сопоставляя скорости горения при изменении условного элементного эквивалента в полиэфирах, содержащих фосфор или смесь фосфор- и хлорсодержащих соединений. С увеличением содержания фосфора уменьшается

скорость горения фосфорсодержащих полиэфиров (рис. 7.8, а). Если точки, соответствующие скорости горения полиэфиров, содержащих фосфор и хлор, лежат выше линии, то это означает, что при горении наблюдается антагонистический эффект добавок. Если точки лежат ниже указанной линии, то смесь является синергической. Скорость горения полиэфиров, содержащих фосфор и хлорсодержащие соединения, от соотношения Cl/P приведена на рис. 7.8, б. Как видно из рис. 7.8, а и б проявление синергизма наблюдается только в области соотношений Cl/P от 2,5 до 10. Условные элементные эквиваленты при этом принимают значения 3 и 4, а эффективность изменяется в зависимости от соотношения Cl/P следующим образом:

Cl/P	Эффективность, %*
2,5	4
5,0	14
10,0	15

* Расчет эффективности проведения по формуле $\Delta V/V_a \cdot 100\%$, где ΔV — разность скорости горения при аддитивном и синергическом эффекте, V_a — скорость горения при аддитивном эффекте.

Более эффективной (см. рис. 7.7, б) является синергическая смесь с условным эквивалентом 4 при соотношении $Cl/P=5$. Поскольку скорость горения полиэфира, содержащего смесь, более близка к скорости горения фосфорсодержащих полиэфиров с оптимальным содержанием фосфора, при оценке эффективности действия замедлителей горения по скорости горения ошибка эксперимента может достигать существенных значений (10%). В свою очередь условия при оценке этого показателя по условному элементному эквиваленту трудно воспроизвести. Более правильно проводить оценку эффективности действия смесей замедлителей горения по суммарным показателям. Однако для их разработки необходимо повысить надежность и достоверность экспериментальных данных, полученных методами, описанными в гл. 3. Кроме того, при изучении горючести и огнестойкости необходимо учитывать зависимость параметров горючести и огнестойкости не только от состава материала, но и от его физической и химической структуры и изменения этой структуры в процессах пиролиза и горения.

При составлении антипирюющих составов необходимо учитывать возможные взаимодействия между замедлителями горения при повышении температуры. При этом чем больше число замедлителей горения, тем сложнее выяснить вероятность протекания реакций между ними и с продуктами разложения материала. Например оксид сурьмы в фосфоргалогенсодержащих полимерах не всегда приводит к значительному снижению горючести, а в некоторых случаях способствует ее повышению [218]. Эффект от применения тройной смеси в ряде случаев меньше, чем эффект, полученный при использовании в полимере только галогенсодержащих соединений и триоксида сурьмы. При этом не соблюдаются соотношения Cl/Sb и Cl/P. Несмотря на нарушения соотношений, кислородные индексы полимеров, содержащих двухкомпонентные составы, сравнительно высоки (табл. 7.7).

Низкие кислородные индексы полиэфиров, содержащих трехкомпонентные составы, можно объяснить образованием фосфата сурьмы, который обладает меньшей каталитической способностью при коксовании, чем полимерная фосфорная кислота. Фосфат сурьмы препятствует образованию хлоридов сурьмы, а следовательно, и защитного слоя. Кроме того, он затрудняет диффузию частиц, содержащих хлор, в поверхностную зону. При

Таблица 7.7. Зависимость кислородных индексов полиэфира*, содержащего фосфор и галогены, от введения триоксида сурьмы [230]

Галоген- и фосфоргалогенсодержащие замедлители горения	Замедлитель горения, масс. ч.	Содержание элемента, %		Триоксид сурьмы, масс. ч.	Кислородные индексы, %
		P	Cl		
Хлорированный парафин	15	0	10,5	7,5	35,0
				15,0	36,7
Трис (дихлорпропил) фосфат	15	1,1	7,4	0,0	23,2
				15,0	23,8
Трис (дибромпропил) фосфат	15	0,7	10,3	0,0	25,5
				15,0	29,5

* Испытания проводили с полипропиленфумаратфталатом, сшитым стиролом; кислородный индекс полиэфира равен 19,2.

наличии триоксида сурьмы в фосфоргалогенсодержащих полимерах время самостоятельного горения практически не снижается.

7.4. СИНЕРГИЗМ ФОСФОР- И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ ГОРЕНИЯ

Синергизм фосфоразотсодержащих соединений может быть объяснен [218] следующим.

1. Присутствие азотсодержащих соединений в фосфорсодержащих полимерах облегчает образование полифосфорной кислоты, являющейся дегидратирующим, фосфорилирующим агентом и катализатором процессов коксования.

2. Азотфосфорсодержащие смеси или образовавшиеся в процессе их деструкции соединения являются веществами, разлагающимися с выделением воды и углерода. Возможно образование летучих соединений азота, ингибирующих горение, не исключена вероятность появления на поверхности материала защитных термоустойчивых пленок из соединений фосфора и азота.

Указанные причины были установлены при изучении горючести и термоокислительной стабильности полимерных материалов, содержащих фосфор и азот. Например, исследованиями ДТА—ТГ хлопка, пропитанного диаммонийфосфатом, были обнаружены два эндотермических эффекта в области температур 240 °С и 250—310 °С. Первый эффект приписывают фосфорилированию целлюлозы, а второй — процессам дегидратации [117, с. 66]. Близкие результаты получены при обработке целлюлозных материалов аммонийфосфатом (рис. 7.9), а также при пиролизе в гелии аналогичных материалов. Отмечено [117, с. 61], что для целлюлозы, обработанной 8% аммонийфосфата, максимальная скорость деструкции (потери массы) при 280 °С примерно в 1,5 раза меньше, а теплота пиролиза в 1,4 раза меньше значений аналогичных параметров, но для необработанной целлюлозы. Введение в целлюлозные материалы кислого фосфата аммония приводит к снижению энергии активации пиролиза этих материалов с 221,5 (для необработанной целлюлозы) до 133,8 кДж/моль, а предэкспоненциального множителя — с 10^{19} мин⁻¹ до 10^{12} мин⁻¹. Поскольку данные, полученные при пиролизе материалов, согласуются с

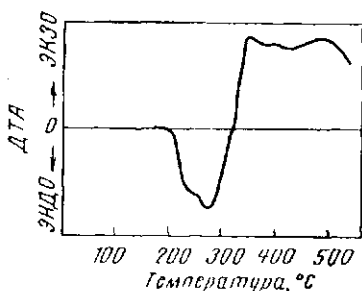


Рис. 7.9. Термограмма хлопка, пропитанного аммонийфосфатом.

данными по горючести, можно считать, что азотфосфорсодержащие смеси замедлителей горения действуют в основном в твердой фазе, т. е. в зоне пиролиза и поверхностной зоне.

Синергизм азотфосфорсодержащих смесей замедлителей горения наиболее полно изучен для целлюлозных материалов. Для снижения горючести целлюлозных материалов используют как неорганические (типа фосфата аммония), так и органические (например, полиаминофосфонаты, полифосфонитрилхлорид и др.) соединения.

Синергизм в случае применения азотфосфорсодержащих смесей определяют по эффекту снижения горючести и росту огнестойкости материала или по снижению содержания элемента или замедлителя горения в материале. Например, хлопковая целлюлоза, обработанная дифенилфосфорамидатом при содержании фосфора в материале 2,5% и азота 1,1%, не воспламеняется. Вместе с тем при использовании только дифенилфосфата такой эффект может быть достигнут при наличии в материале более 7,5% фосфора. В этом случае в материал следует ввести более 60% замедлителя горения. Вводить замедлители горения в таких количествах нецелесообразно вследствие снижения эксплуатационных характеристик изделий даже при полном совмещении смесей или замедлителей горения с материалом.

При введении в целлюлозные материалы смесей, содержащих трифенилфосфат с гуанидинкарбонатом, оксиметилфосфониевое соединение с мочевиной [231], значительно повышается огнестойкость материалов. Это в ряде случаев объясняют [218] превращениями азотсодержащих соединений в производные триазинов, соли амидов, а также с фосфорилированием целлюлозы при взаимодействии ее с фосфорсодержащими частицами. Например, при нагревании компоненты смеси трифенилфосфата и гуанидинкарбоната разрушаются с образова-

нием фосфорной кислоты и меламина, которые взаимодействуют друг с другом. Образующиеся при этом соли выступают в роли фосфорилирующих и дегидратирующих агентов. Кроме того, меламина и фосфорная кислота способствуют протеканию на поверхности материала процессов коксования. При фосфорилировании целлюлозу обрабатывают фосфорной кислотой и карбамидом (соотношение азота к фосфору 1:3) [232].

При исследовании аминфосфонатов были обнаружены [233] водородные связи между амино- и фосфорильными группами. При этом образующиеся соединения превращаются затем в более прочные вещества, близкие по структуре графитоподобным. Так, полифосфазены с орторомбической структурой при нагревании приобретают гексагональную структуру при сохранении поперечного порядка [234]. Причем фосфазеновые соединения являются универсальными для многих материалов. В этих соединениях на атом азота приходится атом фосфора и соотношение N/P равно 0,45.

Представляет интерес тот факт, что большинство эффективных смесей замедлителей горения имеет небольшие соотношения N/P менее 1. Оптимальные соотношения и условные элементные эквиваленты были установлены экспериментально для азотфосфорсодержащих смесей, применяемых для снижения горючести целлюлозы. Обычно это смеси, содержащие тетраakis(оксиметил)фосфонийхлорид и мочевины или триметилломеламин.

При уменьшении содержания фосфора в композиции на 1% содержание азота необходимо увеличить в 10 раз; например, 0,1% фосфора заменяет 1% азота в целлюлозных материалах. В азотфосфорсодержащих композициях при содержании фосфора более 1% замена 1% фосфора равноценна 2% азота [81, с. 21]. В связи с этим условный элементный эквивалент при аддитивном эффекте действия добавок при содержании фосфора в системе до 1,0% будет отличаться от аналогичного параметра при содержании фосфора в системе более 1%.

В табл. 7.8 приведены кислородные индексы хлопковой целлюлозы для различных содержаний фосфора и азота (условных эквивалентов и соотношений N/P). Как видно из табл. 7.8, наилучшие результаты достига-

ются при низких соотношениях N/P и сравнительно высоких значениях условных элементных эквивалентов.

При сравнении значений условных элементных эквивалентов оказалось, что эквиваленты, приведенные в скобках, лучше согласуются с экспериментальными данными, чем эквиваленты, рассчитанные (в зависимости от содержания фосфора). Учитывая атомные массы фосфора и азота, получим, что один атом фосфора в полимерах равноценен примерно 2,5 атома азота или 1% фосфора равноценен 5% азота. Следовательно, для достижения эффекта самозатухания необходимо ввести в полимерный материал около 25% азота, что соответствует 5% фосфора. Это значение лежит между содержаниями азота в трудновоспламеняемом найлоне (13%) и в трудносгораемом меламиноформальдегидном полимере (46%). Естественно, что при увеличении содержания

Таблица 7.8. Изменение кислородных индексов хлопковой целлюлозы в зависимости от содержания азота и фосфора в материале.

Фосфор	Содержание элемента, %	Соотношение N/P	Условный элементарный эквивалент*	Кислородный индекс, %
0	0	—	0	18,0
0,10	5	50,00	0,60(1,00)	21,0
0,30	3	10,00	0,60(0,90)	21,0
0,50	1	2,00	0,60(0,70)	20,5
0,50	2	4,00	0,70(0,90)	21,0
0,30	5	17,00	0,80(1,30)	22,5
0,50	3	6,00	0,80(1,10)	22,0
0,50	4	8,00	0,90(1,30)	23,0
1,50	2	1,33	2,50(1,90)	26,3
1,50	3	2,00	3,00(2,10)	27,8
1,50	4	2,70	3,50(2,30)	28,8
1,50	5	3,33	4,00(2,50)	30,0
2,10	1	0,50	2,60(2,30)	27,8
2,10	2	1,00	3,10(2,50)	29,0
2,10	3	1,40	3,60(2,70)	30,2
2,10	4	1,90	4,10(2,90)	31,5
2,75	1	0,36	3,25(2,95)	30,0
2,75	2	0,72	3,75(3,15)	31,0
2,75	3	1,10	4,25(3,35)	32,1

* В скобках приведены условные элементные эквиваленты, рассчитанные с учетом аддитивного эффекта при равноценной замене 1% фосфора на 5% азота.

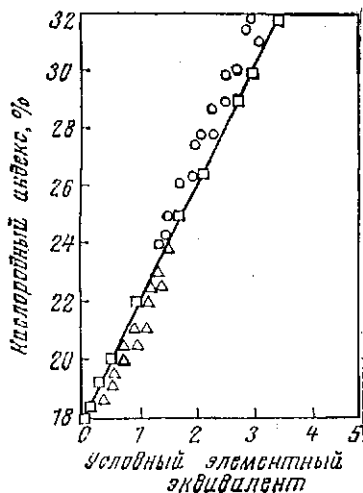
Рис. 7.10. Оценка эффективности действия смесей замедлителей горения, содержащих Р и N, на снижение горючести материалов в зависимости от условного элементного эквивалента:

△ — антагонистический эффект; ○ — синергический эффект; □ — аддитивный эффект.

фосфора в антипирирующем составе существенно повышается огнестойкость соответствующих полимерных материалов. При этом уменьшаются соотношение N/P и условные элементные эквиваленты.

Сравнить эффективность действия азотфосфорсодержащих смесей можно по двум параметрам при сравнении кислородных индексов с условным элементным эквивалентом и содержанием фосфора в композиции, содержащей только фосфор (рис. 7.10). Аддитивный эффект фосфор- и азотсодержащих соединений соответствует линейной зависимости кислородных индексов от содержания фосфора. Синергизм фосфор- и азотсодержащих замедлителей горения в хлопковой целлюлозе наблюдается при соотношениях N/P не более 3 и значениях условного элементного эквивалента 1,5—3,0. При больших соотношениях N/P, и небольших значениях условного элементного эквивалента наблюдается аддитивное действие добавок или антагонизм их. Эффективность синергических смесей особенно высока в области значений условных элементных эквивалентов 2—3 при соотношении N/P 0,3—3,5.

Эффективность действия смеси замедлителей горения во многом зависит от вида материала, в который она вводится. Получены фосфоразотсодержащие замедлители горения или их смеси, которые наиболее эффективны только в определенных материалах. Например, для снижения горючести жестких полиуретановых пен широко используют диэтил-N,N'-бис(2-гидроксиметил)аминоэтилфосфонат. Для достижения эффекта са-



мозатухания в пенополиуретан достаточно ввести 12,5—14,0% этого соединения. При использовании фосфорсодержащего полиола для достижения такого же эффекта его необходимо ввести в полиуретан в большем количестве, чем данного соединения.

При этом в первом случае условный эквивалент равен 1,7, а во втором — 2,5.

Содержание вводимого элемента или условный элементный эквивалент во многом зависит от структуры замедлителей горения и материала.

Горючесть термопластов обычно выше горючести реактопластов. Это обусловлено большей плотностью реактопластов по сравнению с термопластами. Поэтому снизить горючесть термопластов значительно сложнее, чем реактопластов. Например, для полиметилметакрилата фосфоразотсодержащие смеси оказались менее эффективными, чем фосфаты и фосфонаты. Горючесть реактопластов при совместном использовании фосфор- и азотсодержащих соединений значительно уменьшается. В частности, синергический эффект наблюдается при наличии фосфора и азота в полиалкиленмалениатах, сшитых стиролом и акрилонитрилом, содержащих триэтилфосфат (табл. 7.9).

Лучшие результаты снижения горючести были получены для полиэфирной композиции с соотношением N/P=4,4 и условным элементным эквивалентом 1,9. Эти значения близки к оптимальным значениям аналогичных параметров для смесей фосфор и азотсодержащих замедлителей горения, применяемых для снижения горючести целлюлозы.

Таблица 7.9. Эффект снижения горючести полиэфира при введении в него триэтилфосфата и акрилонитрила

Содержание компонентов в материале, масс. ч.				Соотношение N/P	Условный элементный эквивалент	Горючесть	Скорость горения, см/мин
полиэфир	стирол	акрилонитрил	триэтилфосфат				
66	11	17	6	4,4	1,9	Время самостоятельного горения 5 с	—
70	30	—	—	—	0	Горит	2,0
84,3	15,7	—	—	—	0	Горит	2,3
66	22,6	5,7	5,7	1,5	1,3	Горит	1,3

Неплохие результаты получаются при введении в материалы синергических смесей содержащих фосфор, азот и галоген [235]. Введение в полиэфирные композиции галогенфеноксифосфазенов приводит к повышению их огнестойкости. Например при добавлении 0,4—4,0% этого соединения условный элементный эквивалент составляет 0,5—4,3.

При введении в полиуретан 22,5% феноксифосфазена образуется трудновоспламеняемый полиуретан с кислородным индексом 28,1. Замена этого фосфазена на гексабромфеноксифосфазен приводит к увеличению его кислородного индекса до 32,1 [236].

7.5. АНТАГОНИЗМ И СИНЕРГИЗМ МЕТАЛЛФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ ГОРЕНИЯ

Антагонизм действия металл- и фосфорсодержащих частиц может быть объяснен вероятным образованием прочных фосфатов металлов, диффузия которых затруднена из зоны пиролиза в поверхностную зону. Влияние этих солей как катализаторов процессов дегидратации и коксования в большинстве случаев проявляется при высоких температурах.

Вместе с тем фосфаты металлов являются малоактивными катализаторами или катализаторами средней активности процесса дегидратации, который, по мнению многих исследователей, предопределяет коксование материала (табл. 7.10).

Большинство фосфатов металлов представляет собой высокоплавкие соединения, а их кристаллическая структура не соответствует слоевой структуре графита подобных веществ. Однако структурные изменения фосфатов или образованных из них продуктов возможны в кислой среде, например, при образовании галогенводородов при деструкции галогенсодержащих замедлителей горения. В частности, для получения невоспламеняющегося труднотгораемого полистирола с кислородным индексом 42 в его композицию вводят, наряду с бромсодержащим замедлителем горения таким, как α , β -дибромстильбен, фосфат кальция [237]. Для получения самозатухающего полистирола предложено [238] в качестве антипирлирующего состава вводить три(2-хлорэтил)фосфат, тетрабром-*n*-ксилол и оксид железа. При высоких температурах образующийся фосфат железа разлагается, прояв-

ляя вместе с тем свойства катализатора дегидратации и слабого окислителя. При этом облегчается образование полифосфорной кислоты. Обычно соотношения P/M и X/M достигают высоких значений, более 5, так как при меньших соотношениях возможно протекание окислительно-восстановительных реакций, поддерживающих горение. При наличии галогена в композиции продуктами этих реакций будут галогены X_2 , которые проявляют сравнительно невысокую активность как ингибиторы горения. Принцип образования полифосфорной кислоты и оксидов переходных металлов низшей валентности за счет окислительно-восстановительных реакций в антипирирующих составах в зоне пиролиза может быть широко использован в том случае, когда антипирирующий состав содержит всего два компонента. Для фосфор- и ванадийсодержащих составов можно использовать два варианта: 1) смеси фосфорсодержащего компонента с четырехкоординационным фосфором и оксидов металлов низшей валентности; 2) смеси фосфорсодержащих компонентов, содержащих фосфор низшей валентности, и окислителя, содержащего переходный металл высшей валентности.

Совместное применение метилфосфоновой кислоты и V_2O_5 в полиэфирах приводит к эффективному снижению горючести полимеров [135]. Возможно применение оксидов ванадия VO_2 совместно с веществами, содержащими фосфор (P^0). При соотношении $P/V > 4$ в материале при его нагревании до $950^\circ C$, судя по рентгеноэлектронным спектрам, образуется полифосфорная кислота. Уменьшение соотношения P/V может привести к нарушению синергизма.

7.6. СОВМЕСТНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ ГОРЕНИЯ С ИНИЦИАТОРАМИ РАДИКАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ, СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ, ФЕРРОЦЕНОМ, НАПОЛНИТЕЛЯМИ

При совместном применении замедлителей горения с какими-либо добавками появляется возможность, не изменяя огнестойкость данного материала, снизить содержание замедлителей горения в композиции.

Концентрация замедлителя горения в материале может быть снижена, например [218] при использовании пероксидных соединений или других инициаторов ради-

Таблица 7.10. Характеристика некоторых фосфатов металлов

Фосфат металла	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	Взаимодействие с кислотами, H_2O	Тип решетки	Условия каталитической дегидратации
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1670	Растворяется в кислоте	Тригональная	350—400 °С;
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	900	Растворяется в кислоте	Ромбическая	катализатор средней активности
$\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$	1500	Взаимодействует с кислотой, растворяется в солях аммония	Аморфная Гексагональная	катализатор средней активности
AlPO_4	>1500	Растворяется в кислоте	Тетрагональная	Около 350 °С;
$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	1727	Растворяется в кислоте	Тригональная	Малоактивный катализатор
$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Разлагается	Растворяется в HCl	Моноклиная	Малоактивный катализатор
BiPO_4	Разлагается	Растворяется в кислоте; слабо растворяется в H_2O	Моноклиная	Малоактивный катализатор

кальных процессов. Например, для обеспечения самозатухания полистирола в материал необходимо ввести 5 масс. ч. тетрабромэтана. Добавка в композицию 0,5 масс. ч. пероксида дикумила позволяет уменьшить количество вводимого тетрабромэтана в 10 раз, так как в этом случае повышается скорость выделения НВг в начальный период поджигания материала и увеличивается концентрация газовой смеси при разрушении полистирола. Однако за счет взаимодействия инициатора с радикалами материал начинает плавиться при более низких температурах.

Ниже приведены характеристики газовой выделенной и скорости горения полистирола, содержащего трнс(дибромпропил)фосфат (композиция 1) или этот же замедлитель горения с добавкой пероксида дикумила (композиция 2):

	Композиция 1	Композиция 2
Содержание замедлителей горения в материале, %	11,5	11,5
Скорость горения материала, мм/с	0,11	0,29
Содержание брома в выделяющемся газе, %	6,1	7,1
Скорость выделения Вг, 10^{-6} г/с	95	92

По сравнению со средним значением содержания брома в материале скорость выделения брома в присутствии пероксида дикумила немного меньше, а содержание брома в газовой фазе больше на 16%. При введении небольших количеств пероксидных соединений в материал или антиширяющие составы нередко происходит увеличение парамагнитных центров, активирование некоторых замедлителей горения, действующих в твердой фазе, а также стабилизация галогенсодержащих замедлителей горения при температурах эксплуатации материала. Возможна стабилизация галогенсодержащих замедлителей горения дисульфидами, сульфамидами и другими серосодержащими соединениями. В некоторых случаях применяют замедлители горения, в которых есть фрагменты, содержащие галогены и серу. Например, для снижения горючести поликарбоната применяют 2,5-дитиофен-3-сульфонат натрия [239]. Добавка 1% этого соединения в полимер приводит к снижению времени самостоятельного горения в 2,8 раза (время самостоятельного горения поликарбоната 24 с, а поликарбоната, содержащего 2,5-дихлорттиофен-3-сульфонат натрия,

только 8,6 с). При этом содержание хлора в поликарбонате составляет 0,28, а серы 0,25%. Кислородный индекс поликарбоната можно увеличить до 40, если ввести в него полимерный сульфон, бромсодержащий замедлитель горения и триоксид сурьмы (содержание элементов в композиции составляет: S—7,1%, Br—3,4%, Sb—2,5%). Если из такой полимерной композиции исключить триоксид сурьмы, то кислородный индекс полученного поликарбоната снизится до 30. При наличии в поликарбонате только полимерного сульфона его кислородный индекс будет равен 25. В данном случае наибольший вклад в снижение горючести поликарбоната вносит триоксид сурьмы. Возможно это связано с образованием серосодержащих соединений сурьмы, которые легко разлагаются с образованием на поверхности горящего материала расплава оксидов сурьмы.

В работе [240] исследовалось действие веществ, содержащих серу, на горючесть полимеров (полистирола и пенополиуретанов). Серосодержащие вещества эффективны как синергисты в смеси с фосфорбромсодержащими замедлителями горения. В частности при введении в полистирол 2% трис(дибромпропил)фосфата длина сгораемого образца уменьшается до 3,9 см, а при введении в полимер того же замедлителя горения и 3% серы длина сгораемого образца уменьшается до 0,5 см. Эффективность действия смеси, содержащих бром и серу замедлителей горения зависит от соотношения Br/S и структуры замедлителей горения. Оптимальными в пенополиуретанах или полиэфирах являются соотношения Br/S более 10. Например, чтобы снизить горючесть пенополиуретана в одинаковой степени в материал можно добавить 1,9% гексабромдифенилсульфида (Br/S=15) или 3,8% тетрабромдифенилсульфида (Br/S=10) или 5,8% трибромфенола, что равносильно введению 4,2% брома или 0,53% фосфора.

Для снижения горючести пенополиуретана нужно ввести в материал примерно 1,5% фосфора или столько же в пересчете на серу серосодержащих ароматических соединений.

При введении тетрабромдифенилсульфида в данный материал условный элементный эквивалент равен 0,46, а при введении гексабромдифенилсульфида — только 0,21, что соответствует повышению эффективности по

сравнению с фосфором в 3—7 раза. Это объясняется, возможно, тем, что указанные замедлители горения способствуют образованию кокса и протеканию эндотермических процессов в зоне пиролиза.

Введение в материалы небольших количеств (не более 0,5%) ферроцена также способствует образованию кокса. Обычно это соединение вводят в материал в смеси с галогенсодержащими замедлителями горения. Например, если в жесткий поливинилхлорид ввести 0,4% ферроцена, то его горючесть можно снизить:

	Коксовый остаток, %	Оптическая плотность (плотность дыма)	Кислородный индекс
Жесткий ПВХ (57% Cl)	24,4	670	40
Жесткий ПВХ+0,4% ферроцена	37,1	420	55

Эти данные указывают на примерно равноценное увеличение кокса и уменьшение плотности дыма при введении ферроцена. При использовании ферроцена в больших количествах усиливаются процессы термоокисления, поскольку в этом случае ферроцен проявляет свойства катализатора процесса.

Коксообразование можно увеличить, введя в композицию аллиловые эфиры, склонные к циклизации и образованию при термических превращениях конденсированных ароматических колец. Например, для снижения горючести пенополистирола в материал добавляют синергическую смесь, состоящую из галогенсодержащих веществ (основных замедлителей горения) и аллиловых эфиров (синергической добавки) [67].

Из армирующих наполнителей полимерных материалов, которые согласно работе [218] не взаимодействуют с замедлителями горения, широко известны кварц, асбест, силикаты.

Однако взаимодействие некоторых из них с замедлителями горения все-таки происходит, например, известно [241] взаимодействие фосфорсодержащих кислот с кремнеземом. При этом наблюдается повышение огнестойкости материала с увеличением в нем содержания наполнителя. Рост огнестойкости наблюдается при использовании активных наполнителей таких, как гидратированный оксид алюминия.

Таким образом, для повышения огнестойкости материала и обеспечения пожаробезопасности в него вводят, наряду с основными замедлителями горения активаторы, стабилизаторы, вещества, способствующие образованию прочного кокса, выделению негорючих газов, уменьшению теплопроводности и температуры горячей поверхности.

7.7. СОСТАВЛЕНИЕ РЕЦЕПТУРЫ АНТИПИРИРУЮЩИХ СОСТАВОВ

Антипирирующий состав — это условное понятие смеси замедлителей горения, компоненты которой (замедлители горения или сопутствующие им добавки) вводят одновременно или на разных стадиях процесса получения материала.

Для многих полимерных материалов необходимо не только снизить их горючесть, но и повысить огнестойкость и пожаробезопасность. Поэтому требования, предъявляемые к антипирирующим составам включают эффективное снижение горючести, выделения дыма и токсичных веществ. При этом материал при воздействии и после воздействия на него огня должен сохранять свои эксплуатационные характеристики в течение сравнительно продолжительного времени. Вместе с тем применение эффективных антипирирующих составов не должно в значительной степени влиять на повышение стоимости материалов.

При составлении рецептуры антипирирующих составов необходимо учитывать следующее:

1. Огнестойкость и пожаробезопасность материала должны обеспечиваться при оптимальном соотношении замедлителей горения в антипирирующем составе, при котором возможные взаимодействия между ними обеспечивают катализ коксования в поверхностном слое и ингибирование горения в предпламенной зоне.

2. Общее количество добавок в материале должно быть минимальным, что достигается применением веществ, выполняющих несколько функций, т. е. одновременно являющихся и замедлителем горения, и наполнителем, и т. д.

3. Замедлители горения и другие добавки, вводимые в материал, не должны приводить к ухудшению его эксплуатационных характеристик.

4. Замедлители горения не должны вымываться или выпотевать из материала при его технологической переработке, изготовлении изделий или в процессе эксплуатации.

5. Антипирлирующие составы должны обеспечить устойчивость материала к старению в процессе его эксплуатации или во время хранения.

Традиционными замедлителями горения являются галогенсодержащие соединения, производные кислот фосфора и бора, триоксид сурьмы. Однако, уменьшая горючесть материала, некоторые замедлители горения приводят к увеличению дымовыделения, выделению токсичных продуктов, снижению прочностных характеристик материала, его теплостойкости, электрических свойств, ухудшению прозрачности, изменению цвета и внешнего вида, а также к значительному удорожанию изделий.

В частности, при введении в поливинилхлорид трикрезилфосфата на 26% увеличивается дымовыделение по сравнению с необработанным материалом. Большинство замедлителей горения способствует науглероживанию поверхности материала, но при этом возрастает концентрация СО в газовой фазе. При наличии в материале галогенсодержащих замедлителей горения, наряду с повышением в газовой фазе СО увеличивается содержание в ней токсичных газов (бромидов или хлоридов водорода, брома или хлора). При горении материалов, содержащих фосфор, возможно образование токсичных летучих соединений фосфора. Следовательно, пожароопасность материалов, содержащих галоген- или фосфорсодержащие замедлители горения, сравнительно высока.

Добавка в антипирлирующие составы металлсодержащих соединений снижает вероятность образования токсичных газов и дыма. Однако в этом случае возрастает общее число компонентов в составе и материале, что приводит к ухудшению физико-механических характеристик материала. При использовании оксида сурьмы в больших количествах снижается прочность материалов и светопрозрачность, кроме того материал окрашивается. Например, галогенированный полиэфир при введении в него 5% оксида сурьмы становится совершенно непрозрачным [242].

Бромсодержащие соединения в ряде случаев способствуют повышению механической прочности и стойкости материалов к УФ-лучам, но при этом повышают их пожароопасность, если в антипирирующий состав не ввести дымоподавителей [243].

Улучшение физико-механических характеристик и светопрозрачности возможно при замене триоксида сурьмы на борат цинка, хотя этот замедлитель горения менее эффективен как синергист по сравнению с триоксидом сурьмы. Введение его в материалы способствует повышению светопрозрачности огнестойких органических стекол [242]. К тому же борат цинка втрое дешевле соединений сурьмы [244]. Когда необходимо повысить эффективность состава и пигментация изделия не допустима, триоксид сурьмы заменяют углекислой сурьмой.

В последнее время соединения сурьмы успешно заменяют молибденсодержащими соединениями в сочетании с гидроксидом алюминия. Эту систему замедлителей горения применяют в основном в пластифицированном поливинилхлориде и полиэфирах, содержащих химически связанные замедлители горения. Гидроксид алюминия дешевле многих замедлителей горения, почти не оказывает влияния на физические свойства полимерных материалов, улучшает электрические свойства, уменьшает выделение дыма. Обработанный силиконом или титансодержащими веществами этот компонент улучшает технологические и физические свойства полимерных материалов. Однако стоимость его увеличивается вдвое.

Применение в полипропилене или пластифицированном поливинилхлориде в качестве замедлителя горения кристаллического натрий-алюминиевого карбоната приводит к существенному повышению огнестойкости материалов. Механические свойства материалов улучшаются благодаря армирующему действию этого замедлителя горения; он является активным дымоподавителем.

Соли, кислоты или вещества, образующие комплексные соединения, могут изменять электрические свойства материала. Например, кислоты фосфора и оксиды ванадия низшей валентности в полиэфирных композициях способствуют снижению электросопротивления полимерного материала на пять порядков.

С повышением температуры до 150°C электросопротивление снижается в некоторых случаях ниже 10^8 Ом.

·см, из-за снижения электросопротивления замедлителей горения. Такое снижение электросопротивления равноценно действию антистатиков. Действительно, некоторые из фосфорсодержащих замедлителей горения находят применение в качестве антистатиков [245].

Несмотря на высокую эффективность действия фосфор и галоген- или фосфор и азотсодержащих замедлителей горения, их необходимо использовать в ряде случаев с металлсодержащими синергистами и дымоподавителями, поскольку при горении полимеров, содержащих эти замедлители горения, увеличивается выделение токсичных продуктов. Например, при пиролизе каучуков, содержащих в качестве одного из замедлителей горения трис(дихлорпропил)фосфат, образуются следующие токсичные продукты: хлорид водорода, хлорид винила, акролен [246]. Продукты разложения целлюлозных материалов, обработанных смесью тетра(оксиметил)фосфоний хлорида и триметилломеламином, включают амины, органические цианиды и другие токсичные соединения. Поэтому введение в такие эффективные составы соединений, уменьшающих выделение токсичных газов и паров, необходимо для повышения пожаробезопасности материала. Однако, чтобы подобрать оптимальный состав, следует учесть возможные взаимодействия между компонентами с образованием неактивных продуктов. В этом случае возрастает горючесть материала и его пожароопасность.

При составлении рецептуры антипирлирующих составов необходимо определить условия и порядок введения компонентов состава в материал с учетом технологии переработки материала, условий его эксплуатации и экстремальных ситуаций, вероятных при использовании изделий. Например, для улучшения качества композиционных материалов на основе поливинилхлорида, который под действием УФ-лучей и тепла снижает свои характеристики (эластичность, огнестойкость, электрическую прочность), применяют замедлители горения, стабилизаторы, пластификаторы и антиоксиданты. Нередко замедлители горения, например фосфорсодержащие соединения, выполняют одновременно функцию пластификаторов, антиоксидантов и стабилизаторов, соединения металлов, применяемые как стабилизаторы, являются в то же время синергистами замедлителей горения.

При наличии фосфорсодержащих соединений и соединений металлов уменьшается вероятность существенных изменений материала при его переработке в изделия; в какой-то степени имеют место процессы дегидрохлорирования, но активные частицы, содержащие хлор, взаимодействуя со стабилизаторами и другими добавками, снижают степень дегидрохлорирования.

При составлении рецептуры антипирлирующих составов для конкретных материалов необходимо учитывать свойства материала и в связи с этим условия переработки материала и введения в него замедлителей горения, а также возможные взаимодействия замедлителей горения с растворителями, вероятность их разрушения при температуре переработки материала. Например, в полиимиды, которые плавятся при 400 °С, практически невозможно вводить замедлители горения, так как большинство из них разлагается при температуре до 300 °С. Кроме того, полиимиды являются труднообрабатываемыми материалами и повысить их пожаробезопасность можно только путем модификации.

Представляет интерес рассмотреть некоторые антипирлирующие составы, применяемые для целлюлозных материалов, галоген- и фосфорсодержащих полимерных материалов. Ниже приведены рецептуры некоторых антипирлирующих составов (без учета хлор- и фосфорсодержащих замедлителей горения) [81, р. 36]:

Антипирлирующий состав	Содержание компонентов, %	Антипирлирующий состав	Содержание компонентов, %
Состав 1		Состав 4	
Сульфат аммония	60	Хлорид цинка	54
Диаммоний фосфат	10	Диаммоний фосфат	46
Борная кислота	20	Состав 5	
Борат натрия	10	Хлорид цинка	77,5
Состав 2		Вихромат натрия	17,5
Борат натрия	60	Состав 6	
Борная кислота	40	Хлорид цинка	35
Состав 3		Сульфат аммония	35
Борат натрия	67—70	Борная кислота	25
Диаммоний фосфат	33—30		

Среди приведенных составов эффективными являются составы, содержащие фосфор и бор, поскольку при пиролизе или горении в поверхностном слое материала

возможно образование оксидных пленок B_2O_3 и $(P_2O_5)_n$, которые содействуют коксообразованию. Термические превращения соединений бора и фосфора обычно протекают при температуре ниже $350^\circ C$. Соли аммония (сульфаты или фосфаты) также термически неустойчивы. Из компонентов приведенных составов наиболее термически устойчив хлорид цинка: $T_{кип} = 733^\circ C$, $T_{пл} = 315^\circ C$. Поэтому этот компонент используют в сочетании с легко разлагающимися солями аммония, поскольку хлорид цинка образует с аммиаком неустойчивые при температуре более $210^\circ C$ комплексы или в сочетании с окислителями, с которыми хлорид цинка реагирует.

Таким образом при подборе рецептур композиций огнестойких материалов необходимо учитывать вероятные взаимодействия добавок между собой и с продуктами разложения материала. Например, пенопласт на основе полиизоциануратуретана при огневых испытаниях теряет всего 3,3% массы. Этот пенопласт содержит трис-(хлорэтил)фосфат, силиконовое поверхностно-активное вещество и фреон 11 (CCl_3F) [247]. В этом случае вследствие взаимодействия фосфор- и кремнийсодержащих частиц возможно образование поверхностного слоя, содержащего Si, P и Cl и способствующего процессу коксования. Наличие в материале изоциануратных групп также способствует протеканию этого процесса. Вместе с тем выделение CCl_3F и хлористого водорода, являющихся ингибиторами горения, приводит к образованию в предпламенной зоне защитного газового слоя. Однако общее количество выделяющихся из этого материала токсичных газов и паров невелико благодаря удержанию галоген- и галогенфосфорсодержащих частиц в поверхностной зоне материала (даже при соотношении Cl/P больше 3,5). При наличии в материале силиконовых поверхностно-активных веществ снижается также вероятность образования расплавленных частиц материалов и горящих капель.

Таким образом, при составлении рецептур антипирлирующих составов необходимо учитывать требования, предъявляемые к самим материалам и изделиям из них, а также свойства антипирлирующих составов и возможные взаимодействия замедлителей горения между собой и с материалом при температурах горения материала и в процессе его переработки.

АНТИПИРИРУЮЩИЕ МОДИФИКАТОРЫ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Методы повышения огнестойкости полимерных материалов путем их химической модификации приобретают большое значение. Можно выделить три метода химической модификации:

1) введение антипирирующих модификаторов в отвержденный полимер, 2) введение модификаторов на стадии отверждения полимера, 3) введение антипирирующего модификатора на стадии приготовления реагентов для получения полимера. Наиболее широкое распространение получили два последних метода.

Антипирирующие модификаторы на стадии отверждения вводят при полимеризации, поликонденсации или других реакций образования полимеров. При модификации третьим методом образуются олигомерные соединения или полимерные продукты с активными группами, способные в дальнейшем отверждаться и содержащие фрагменты антипирирующих модификаторов.

Модифицирующие вещества, содержащие фрагменты, препятствующие развитию горения материалов, или антипирирующие модификаторы называют также химически-активными замедлителями горения или антипиренами. Из них чаще применяют галогены (бром, хлор) фосфор, бор (карборановые и боразольные циклы), азот (триазиновые кольца, группировки $—C=N—$). В меньшей степени используют металлсодержащие антипирирующие модификаторы, которые более эффективны в элементарноорганических полимерах (полиорганосилоксанах).

Для введения антипирирующих модификаторов в полученные полимеры, в которых есть активные группировки или связи, применяют процессы полимераналогичных превращений. Эффективными являются методы галогенирования и фосфорилирования.

Существенные изменения материала, иногда приводящие к его полной негорючести, происходят при карбонизации и графитации. Получаемые при этом углерод-

ные материалы устойчивы к термоокислительной деструкции при высоких температурах.

Наибольшее распространение в области новой техники получают углеродные волокна. Материалы на их основе сохраняют на 85—95% свою массу при 1200 °С на воздухе. Углеродные волокна получают из искусственных и природных полимерных материалов, а также продуктов коксохимического производства.

Известно [117, с. 13] получение углеродных волокон из хлопкового, шерстяного, вискозного, полиамидного и полнакрилонитрильного волокон в атмосфере инертного газа при линейно-программированном нагревании до 2500 °С. Например, при получении углеродного волокна из полнакрилонитрила процесс проводят в три стадии: на первой стадии волокно подвергают термоокислительной деструкции на воздухе при 300 °С с применением продольной вытяжки, на второй — термолизованное волокно карбонизируют в атмосфере инертного газа при 1000 °С в угольное волокно и на третьей — волокно подвергают дальнейшей термообработке при 3000 °С в атмосфере инертного газа. Получаемый продукт носит название графитизированного волокна, хотя [248] оно и не имеет кристаллической структуры графита. Превращения органических материалов в кокс представляют комплекс химических и физических (в большей мере диффузионных) процессов как в жидкой, так и в твердой фазах. Химическая и физическая структура исходных полимерных продуктов, начальные химические процессы определяют направление карбонизации и структуру конечного продукта.

Установлено [249], что природные волокна (хлопок, шерсть) карбонизируются с образованием хрупкого, рыхлого угольно-графитного остатка, сохраняющего лишь следы первоначальной волокнистой структуры. Напротив, при карбонизации полнакрильного волокна сохраняется его первоначальная фактура; такие углеродные волокна превосходят по качеству хлопковые, вискозные, полиамидные и политериленовые.

Фактура материала сохраняется при получении углеродных волокон из фенолформальдегидных смол и некоторых полиимидов [250, 251]. Углеродные волокна из фенольной смолы имеют кристаллографические параметры, аналогичные блочному стеклоуглероду [251].

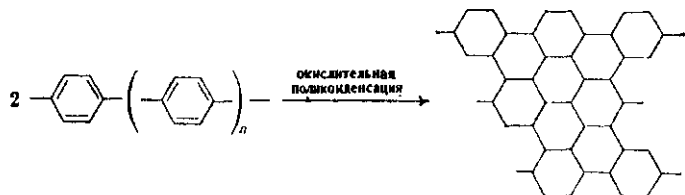
Вместе с тем структура образующегося карбонизованного остатка определяется условиями проведения карбонизации [252]. Изменяя условия карбонизации, например, увеличивая давление, можно из одного и того же полимера получить графитизирующийся и неграфитизирующийся кокс. В некоторых работах делаются попытки сопоставить графитизирующиеся и неграфитизирующиеся вещества и объяснить особенности их карбонизации в зависимости от изменения межслоевого расстояния, которое является одним из основных и надежных параметров, характеризующих графитоподобные материалы.

Авторы работы [129] с помощью термодинамики малых систем определили два условия неграфитизируемости полимеров: когда размер кристаллов меньше диаметра кристаллического зародыша и когда в структурных образованиях макромолекул число торцевых атомов с ненасыщенными связями мало. По их мнению, графитация представляет собой кинетический процесс, заключающийся в увеличении размеров мелкодисперсных частиц (углеродных агрегатов, зародышей) до макроскопической величины. По характеру, следовательно, процесс близок к процессу рекристаллизации. Степень графитации меняется в зависимости от образования отдельных химических групп и фрагментов в макроцепях. Например, с ростом числа ацетальных групп в поливинилфурфуралях уменьшается степень графитации и почти антибатно увеличивается значение межслоевого расстояния.

Хотя в целом картина рассматриваемого процесса, как считают авторы [253], ясна, взаимосвязь физической структуры вещества, подвергнутого описанной термоокислительной и термической обработке, с химическими процессами, ее роль в изменении направленности процессов выявлена еще недостаточно.

При карбонизации некоторых полимеров, особенно имеющих довольно прочные межмолекулярные связи, системы сопряжения, ароматические или гетероциклические звенья, отмечена способность этих полимеров сохранять свою морфологию даже после высокотемпературной обработки при 2000—3000 °С. Введение в макромолекулы полимеров элементсодержащих группировок или обработка материалов соответствующими замедлителями горения, образующими в материале агрегаты, имеющие слоевую структуру, облегчают процесс графитации. Считают, что образованию углеродных кристаллитов способствуют комплексы с переносом заряда, получающиеся в процессе взаимодействия добавок с образующимися ароматическими структурами. Эти комплексы обуславливают коксообразование и снижение доли про-

цессов деструкции (образование летучих продуктов), что подтверждается получением графитоподобных веществ, полифениленов в присутствии хлоридов алюминия, меди, железа. Описан [254] синтез полифениленов из бензола в присутствии $AlCl_3$ и $CuCl_2$. В присутствии $FeCl_3$, который выполняет роль катализатора конденсации полифенилена, возможно образование конденсированного продукта:



Введение фосфоновых групп или карборановых циклов в цепи макромолекул в некоторых случаях приводят к образованию ориентированных коксов при пиролизе или горении. Представляет интерес тот факт, что в присутствии добавок или использовании модифицированных полимеров процессы карбонизации и образования углеродных зародышей кристаллитов протекают на воздухе при небольших температурах, что соответствует температурным условиям в зоне пиролиза при горении материалов. В дальнейшем для увеличения размеров кристаллитов требуется значительно меньше времени. Например, после термоллиза нафталина в присутствии смеси $AlCl_3 + KCl + NaCl$ при $300^\circ C$ в течение 10 ч полученный нерастворимый и неплавкий продукт подвергают термической обработке при $2800^\circ C$ в токе аргона в течение 15 мин. При этом размер кристаллитов увеличивается с 10 до 700 Å, а межслоевое расстояние изменяется с 3,56 до 3,37 Å [156]. Не исключена вероятность протекания аналогичных процессов в зоне пиролиза при горении материала. Об этом свидетельствует взаимосвязь коксовых чисел, которые характеризуют в определенной мере способность материала к карбонизации, с его огнестойкостью. Поэтому одной из задач химической модификации материала, проводимой с целью повышения его огнестойкости, является разработка способов введения в макромолекулы материала фрагментов, из-

меняющих его надмолекулярную структуру так, чтобы облегчалось образование углеродных зародышей. Идеальным вариантом может быть образование стеклоуглеродной структуры в поверхностном слое материала при воздействии на него огня. Этот вариант еще интересен тем, что при быстром коксовании возрастает пожаробезопасность материала и уменьшается вероятность резко снижения его эксплуатационных характеристик.

Проводить модификацию материалов выгоднее, чем вводить в них замедлители горения или инертные антипирены, поскольку исключается интенсивное вымывание и выпотевание ингибиторов горения в условиях эксплуатации и хранения. Кроме того, модифицированные материалы более качественны, чем те же материалы, в состав которых введены химически инертные замедлители горения. Они более устойчивы в процессе эксплуатации и хранения, длительное время сохраняют стабильные свойства. Вместе с тем при введении фрагментов антипирлирующих модификаторов в полимерные цепи в ряде случаев повышается упорядоченность структуры полимеров, увеличивается плотность упаковки макромолекул, что способствует повышению огнестойкости материалов.

Выбор метода введения в полимерные материалы антипирлирующих модификаторов зависит от вида материала. В частности, шитые полиэфиры модифицируют на стадии отверждения или подготовки ненасыщенного полиэфира. Полиуретаны подвергают модификации с целью повышения огнестойкости обычно на стадии отверждения, а при модификации полиолефинов используют процессы полимераналогичных превращений. Ниже рассмотрены некоторые особенности модификации различных полимеров и условия введения в них галоген-, фосфор-, азот-, бор-, серосодержащих фрагментов или иных активных группировок, способствующих повышению огнестойкости и пожаробезопасности.

8.1. ПРОЦЕССЫ ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ С УЧАСТИЕМ АНТИПИРЛИРУЮЩИХ МОДИФИКАТОРОВ

Проведение того или иного процесса полимераналогичных превращений определяется природой макромолекул полимеров, их молекулярной массой и различной реакционной способностью функциональных групп, взаимо-

действующих с модификаторами. При проведении модификации иногда существенным образом меняется реакционная способность реагентов вследствие изменения пространственных эффектов и электронных взаимодействий.

Модификацию полимеров, с целью повышения огнестойкости наиболее часто проводят путем хлорирования, хлорсульфирования или фосфорилирования полимеров; в меньшей степени применяют амнирование и сульфирование. Хлорированию подвергают полиолефины, каучуки, поливинилхлорид.

Хлорированные полиолефины получают взаимодействием раствора или суспензии полимера с газообразным хлором. Получение хлорированных полиолефинов суспензионным способом более экономично, поскольку снижается расход растворителей и при таком способе можно достичь оптимальной концентрации реагентов. Однако в этом случае действию хлора подвергаются только поверхностные слои полимера, что менее эффективно, чем модификация в объеме. Кроме того, образуются неоднородные участки, с различным содержанием хлора и неодинаковой структурой материала. Однородность, например, хлорированного полиэтилена повышают, изменяя условия хлорирования: вводя вещества, в которых полимер набухает (например, хлорбензол), повышая давление, добавляя в суспензии активные вещества. Таким образом добиваются значительного улучшения свойств суспензионного хлорированного полиэтилена (ХПЭ) по сравнению с аналогичным, полученным в растворе. Содержание хлора для достижения эффекта самозатухания в первом — 25%, а во втором — 40%. При этом кристалличность, устойчивость к действию растворителей, а также температура размягчения у суспензионного ХПЭ выше, чем у ХПЭ, полученного в растворе.

Хлорированные полиолефины применяют в производстве резин; пленок, а также в качестве замедлителей горения при получении ряда полимерных материалов.

Для хлорирования каучуков в растворе применяют молекулярный хлор. В качестве растворителей используют ароматические углеводороды и галогенированные алканы. При хлорировании натурального каучука хлор пропускают через раствор каучука в CCl_4 ; процесс проводят при $80^\circ C$. При этом возможна внутримолекуляр-

ная циклизация молекул каучука с одновременным их хлорированием. В результате получают хлоркаучук, содержащий до 65% хлора. При проведении процесса в бензоле не происходит циклизации, в то же время в смеси растворителей бензола и метилциклогексана образуется трехмерный полимер.

Хлоропреновый каучук хлорируют в растворах полимера в дихлорэтане или хлороформе при 45 °С. Полученный хлоранрит содержит 68% хлора.

При хлорировании бутадиенового каучука возможно его сшивание. При проведении процесса в бензоле происходит присоединение хлора в транс-положение по двойной связи полимера. Сшивание полимера предотвращается такими соединениями, как PCl_3 и PCl_5 .

Полученные хлорированные каучуки аналогичны многим полимерным материалам, содержащим хлор; они начинают разлагаться с выделением хлористого водорода при 200 °С. Эти материалы обладают пониженной горючестью.

За рубежом хлорированный поливинилхлорид используют в строительстве, химической промышленности. Хлорированный поливинилхлорид (ХПВХ) обладает высокой огнестойкостью по сравнению с поливинилхлоридом (ПВХ). Ниже приведены свойства винилпластов на основе ХПВХ и ПВХ:

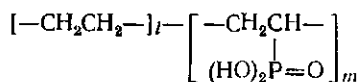
	ХПВХ	ПВХ
Горючесть	Трудногоряемый; почти не горит	Трудновоспламеняемый
Разрушающее напряжение, МПа		
при растяжении	68,6	53,9
при изгибе	117,6	102,9
Температура размягчения по Вика, °С	122	82

ХПВХ устойчив к действию сильных окислителей в воде, имеет низкие теплопроводность и водопоглощение. Механическая прочность и теплостойкость этого материала выше, чем у ПВХ, однако стоимость его в два раза превышает стоимость ПВХ.

В кабельной промышленности применяют хлорсульфированный полиэтилен (ХСПЭ). Этот материал превосходит хлорированные полимеры по стойкости к окислению, водо- и теплостойкости, газонепроницаемости и

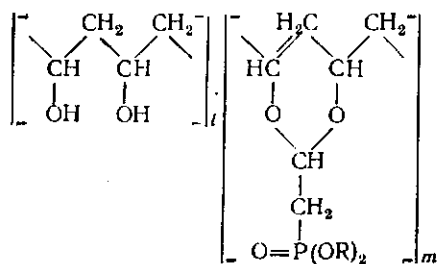
имеет примерно такую же горючесть, как и выше рассмотренные полимеры. Получают хлорсульфированный полиэтилен взаимодействием 3—4% раствора полиэтилена в CCl_4 со смесью газообразных хлора и диоксида серы при $75^\circ C$ в присутствии органических пероксидов или при УФ-облучении. Широкое применение получили ХСПЭ с содержанием 26—30% хлора, 1,3—1,9% серы. С увеличением содержания хлора повышается огне- и теплостойкость материала. В ряде случаев ХСПЭ применяют в качестве замедлителей горения. Для повышения стабильности полимерных материалов на основе модифицированных хлорсодержащих полимеров в них вводят металлоорганические стабилизаторы, что позволяет повысить пожаробезопасность материалов. Несмотря на введение добавок, токсичность продуктов горения этих материалов остается высокой. В то же время при разложении полимеров из фосфорилированных продуктов меньше выделяется газов.

Окислительным фосфорилированием получают фосфорилированный полиэтилен

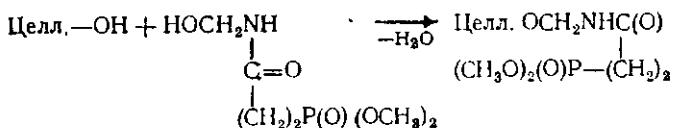


Для этого низкомолекулярный полиэтилен (молекулярная масса — 2000) обрабатывают PCl_3 и O_2 . Полученный продукт устойчив к термоокислению и менее горюч по сравнению с немодифицированным полиэтиленом.

Проводят также фосфорилирование полимеров, содержащих активные функциональные группы. Например, взаимодействием поливинилового спирта с $O=C=CHCH_2P(O)(OR)_2$ [249] получают фосфорсодержащие поливинилацетали:



на схема взаимодействия последнего с целлюлозой:



Для повышения термостабильности целлюлозы ее модифицируют борными кислотами [260]. Увеличение термостабильности происходит вследствие частичной блокировки гидроксильных групп целлюлозы, а также под влиянием В—О группировок.

В последние годы для снижения горючести полимерных материалов рекомендуют применять радиационное модифицирование. В работе [261] указывалось на улучшение физико-механических характеристик полиэтилена после облучения и значительное снижение горючести за счет образования сшивок в материале. В некоторых случаях модификация, в частности галогенирование, облегчается при облучении реакционной массы. Так, горючесть волокон из полиэтилентерефталата была снижена при проведении радиационной прививки винилбромида (облучение ^{60}Co).

Почти во всех случаях модифицирование полимеров путем полимераналогичных превращений протекает по закону статистического распределения, поэтому есть вероятность нарушения однородности полимерного материала за счет неравномерного распределения фрагментов модификаторов и возникающих в этом случае дефектов. Для повышения однородности, упорядоченности структуры проводят дополнительное модифицирование и вводят добавки стабилизаторов.

8.2. ПРОЦЕССЫ ОТВЕРЖДЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С УЧАСТИЕМ АНТИПИРИРУЮЩИХ МОДИФИКАТОРОВ

Отверждение полимерных материалов проводят в процессе их сополимеризации или поликонденсации (сополиконденсации) в присутствии антипирирующих модификаторов, которые являются сшивающими агентами. К ним относятся соединения с ненасыщенными связями и функциональными группами типа $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ и др. Из галогенсодержащих ненасыщенных мономеров в ре-

акциях сополимеризации чаще применяют галогенированные стиролы, которые отличаются более высокой реакционной способностью, чем некоторые органические мономеры. Монохлорстирол обладает большей скоростью начальной полимеризации, чем стирол. Однако скорость полимеризации монохлорстиролов во многом зависит от способа инициирования процесса [262]:

Способ инициирования процесса	Относительная скорость полимеризации*	
	o-монохлорстирола	п-монохлорстирола
Термическое инициирование (80 °C)	10,70	4,00
Инициирование органическими пероксидами или с использованием динитрила азонизомасляной кислоты	2,81	1,34
Радиационное инициирование ⁶⁰ Co (31 °C)	13,00	8,00

* Определена по отношению к скорости полимеризации стирола, принятой за 1.

Наиболее эффективно проводить радиационное инициирование полимеризации. Аналогичные процессы, например, радиационное модифицирование полиэфиров предложено проводить винилбромидом, винилиденбромидом, бромированными акрилатами [263]. При этом отмечено эффективное снижение горючести полимеров. Снижение горючести обусловлено образованием в полимерах HCl и HBr при разложении фрагментов антицирирующих модификаторов. На основе хлорстирола, акрилонитрила и бутадиена получают сополимеры с кислородным индексом 27 и временем самостоятельного горения менее 30 с [264]. Трудновоспламеняемые композиции на основе полифениленоксида и полиненасыщенных полимеров в качестве сшивающего агента содержат диаллилхлоридат: время воспламенения таких композиций 97 с [82].

Высокая реакционная способность галогенорганических мономеров позволяет получать полимерные материалы с высоким содержанием в нем галогена. Например, термостабильный и огнестойкий материал на основе полиэфирной смолы получают [265] при взаимодействии бромстирола (0,33 масс. ч.) с полипропиленфумаратфталатом (0,6 масс. ч.) в присутствии пероксида метилэтилкетона и наftenата кобальта. При этом содержание брома в полученном материале равно 13%.

Огнестойкие эпоксидные смолы, обладающие высокими механическими и электрическими свойствами, в которых сшивающим агентом является бромированный полиоксистиrol, содержат 26% брома [266]. Однако увеличение содержания галогена, особенно хлора, может привести к уменьшению свето- и термостабильности материала. По этой причине алифатические галогенсодержащие мономеры применяют реже, чем ароматические. Кроме того, повышение температуры при сополимеризации некоторых ненасыщенных полимеров с винилхлоридом или другими галогенсодержащими алифатическими мономерами приводит к разветвлениям макроцепей за счет передачи цепи. Эти процессы снижают термостабильность материала и увеличивают его горючесть.

Более термостабильными являются галогенсодержащие олигомерные соединения, содержащие фумаровые или метакрильные группы. При использовании олигомерных соединений меньше усадка полимера, менее вероятно его разрушение при температурах отверждения.

Введение фосфорсодержащих фрагментов в полимеры при сополимеризации фосфорорганических мономеров с ненасыщенными мономерами и олигомерами осложняется из-за малой активности большинства фосфорорганических мономеров; наиболее реакционноспособными являются диенфосфаты. Соединения фосфата, содержащие стирильные, метакрильные или акрильные группы, имеют также сравнительно высокую реакционную способность (табл. 8.1). Причем с удалением ненасыщенной группы от фосфорильной активность мономера возрастает. Например, активность стирилдифенилфосфиноксида $[\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ высока даже по отношению к стиролу и метилметакрилату.

Из диенфосфонатов наиболее подробно проведено изучение реакционной способности диэтилфосфонбутадиена (ДЭФБ) с различными мономерами. Наибольшей реакционной способностью этот мономер обладает к метилакрилату (МА): константы сополимеризации ДЭФБ и МА соответственно равны 0,15 и 0,07. Образованные сополимеры состоят из чередующихся звеньев ДЭФБ и МА, поскольку $r_1 \cdot r_2 = 0,01$ [277]. Авторы этой работы указали на возможность инициирования водой некоторых реакций сополимеризации ДЭФБ с мономерами (дивинилом, изопреном), причем, по их мнению, процесс имеет неионный характер. В результате получают строго чередующиеся, частично кристаллические высокомолекулярные каучуки с вы-

Таблица 8.1. Константы сополимеризации некоторых фосфорорганических мономеров со стиролом и метилметакрилатом (ММА) [267, 268]

Фосфорорганические мономеры (1)	Ненасыщенные мономеры (2)	Константы сополимеризации	
		r ₁	r ₂
$\text{CH}_2=\text{CHP}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$	Стирол	0,40	4,61
$\text{CH}_2=\text{CHP}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_4\text{Cl})_2$	Стирол	0,03	2,43
$\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	ММА	0,27	1,88
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	ММА	0,50	1,43
$\text{CH}_2=\text{CHP}(\text{O})(i\text{-}30\text{-C}_4\text{H}_9)_2$	Стирол	0,00	17,00
$\text{CH}_2=\text{CHP}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	Стирол	0,00	5,00
$\text{CH}_2=\text{CHP}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	ММА	0,00	11,0
$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	Стирол	1,40	0,42
$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	ММА	1,46	0,38
$\text{C}_4\text{H}_9\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$	Стирол	0,03	28,90
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)$	Стирол	0,55	0,34
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$	Стирол	0,49	0,37

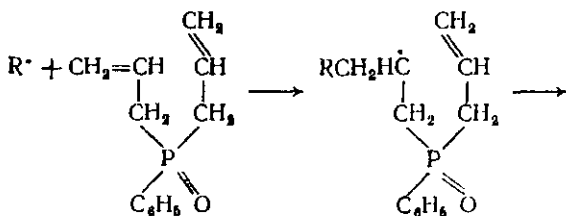
соким содержанием фосфора, которые к тому же устойчивы к термоокислению и воздействию открытого пламени.

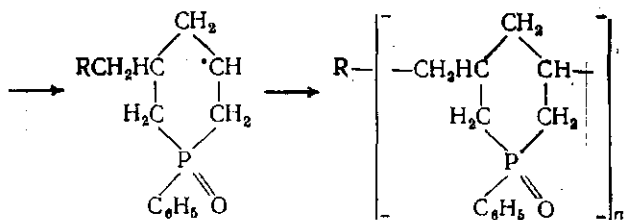
Многие фосфорсодержащие мономеры мало активны в реакциях полимеризации и проявляют небольшую активность в реакциях сополимеризации. В работе [269] указывалось на возможность участия группы P=O в радикальных процессах как переносчика цепи.

Константы сополимеризации некоторых фосфорсодержащих олигомеров с ненасыщенными группами, например полиэтиленфумаратфенилфосфоната, тоже невелика. Однако способность к чередованию фрагментов олигомера и мономера аналогична чередованию звеньев в ранее рассмотренных сополимерах. Полученные сополи-

меры обладают меньшей химической дефектностью, большей регулярностью и упорядоченностью полимерных цепей. Это в свою очередь сказывается на плотности материала и его горючести.

В некоторых работах [270] сделаны попытки оценить процесс образования трехмерной сетки при отверждении композиций, содержащих фосфор. Особенности трехмерной сополимеризации, по-видимому, отражают проявление гетерогенности и структурные изменения при глубоких степенях превращения. При отверждении нередко используют ненасыщенные соединения, содержащие фосфор и азот, или фосфор и галоген, или смесь мономеров с галоген- и фосфонатными группами. В частности, известны сополимеры на основе N-метакриламидометилфосфатов, дибромпропилакрилатов и хлорсодержащих метакрилатов [74]. На основе винилхлорида и винилфосфоната получают негорючие материалы для покрытий [271]. Из замедлителей горения, содержащих фосфор и бром, предложен [272] 1-окси-2-бром-3-аллилксипропановый эфир фосфорной кислоты. Этот мономер интересен как замедлитель горения, поскольку 1) при полимеризации возможно образование циклолинейных полимеров, 2) при термодеструкции легко разрушается связь O—C в P—O—C-группе с образованием фосфорной кислоты, 3) при деструкции образуются также бромиды водорода или пропила, которые являются активными ингибиторами горения. Образование циклов при полимеризации или в процессе отверждения способствует формированию структуры, близкой к структуре быстрококующихся материалов. Представляет интерес тот факт, что диаллилфенилфосфиноксиды, диаллилсиланы, диаллиламины, диаллилбораты, т. е. мономеры, которые могут выполнять роль антипирецирующих модификаторов, полимеризуются по циклическому механизму, например —

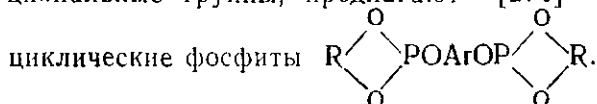




Возможно, аналогично протекает полимеризация диаллиламинометилфосфоновой кислоты [273]. На основе этого мономера был получен полимер с пониженной горючестью.

Из ненасыщенных соединений бора известны винил-, аллил-, изопропенилкарбораны, карборанметилакрилат. В большинстве случаев сополимеризацию этих мономеров с другими ненасыщенными соединениями проводят в присутствии инициаторов радикальных процессов. Полученные полимеры отличаются сравнительно высокой термостойкостью; некоторые из них относят к самозатухающим материалам.

В качестве сшивающих агентов галогенсодержащих полимеров или полимеров, содержащих активные функциональные группы, предлагают [274] использовать



Присутствие фрагментов этих соединений в галогенсодержащих полимерах приводит к повышению их огнестойкости.

Для снижения горючести эпоксидных смол при их отверждении применяют галогенсодержащие ангидриды кислот или полифенолы.

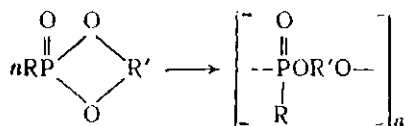
Огнестойкие полнуретаны получают взаимодействием чаще фосфор- или галогенсодержащих полиолов с полиизоцианатами. Возможно [275] применение бромированного аллилглюкозидного полиэфира при получении огнестойкого пенополнуретана с высокими физико-механическими свойствами. В бромированные полиолы бром вводят при их получении с гидроксилсодержащим соединением. Например, в работе [276] для снижения горючести эпоксидных смол предлагают использовать огнезащитный реакционноспособный мономер — дибромбутендиол в количестве 4,5 масс. ч. на 100 масс. ч. полиола.

При введении от 5 до 15% фосфорсодержащих полиолов кислородный индекс полиуретана может быть до 0,48. При отверждении полиуретанов применяют также фосфоргалогенсодержащие или фосфор- и галогенсодержащие полколы, например, хлорированные полиолы с содержанием хлора до 30% и фосфорсодержащие соединения с содержанием фосфора до 5% [247].

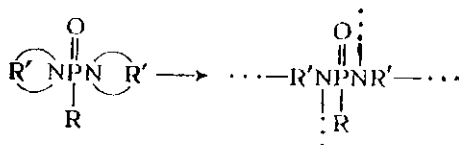
Таким образом при отверждении композиций реакционноспособными замедлителями горения возможно образование циклов и нарушение однородности материала. Это в свою очередь приводит к изменению плотности упаковки макромолекул, а следовательно и к изменению огнестойкости материала.

8.3. ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ И ОЛИГОМЕРОВ С УЧАСТИЕМ АНТИПИРИРУЮЩИХ МОДИФИКАТОРОВ

Наибольшее распространение при получении полимерных материалов с пониженной горючестью получил метод введения фрагментов антипирирующего модификатора в полимер на стадии его образования или на стадии получения олигомерных соединений за счет протекания реакций полимеризации циклов, полиприсоединения, поликонденсации, полиперэтерификации и др. При синтезе фосфорсодержащих полиэфиров или полиамидов используют реакции полимеризации циклов



или



Эти реакции приводят к получению полимеров, обладающих в той или иной степени химической дефектностью, что повышает горючесть материала.

Широко применяют модификацию фенолформальдегидных, мочевиноформальдегидных смол, полиэфиров, эпоксидных смол, полиамидов. В частности, для модификации мочевиноформальдегидных смол применяют тетракис(оксиметил)фосфоний хлорид или оксид трис(оксиметил)фосфина вместо формальдегида. В процессе конденсации этих антипирирующих модификаторов с меламином образуются полимеры, отличающиеся повышенной огнестойкостью.

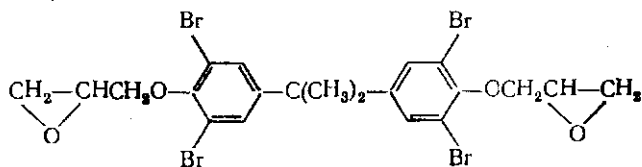
Модифицированные фенолформальдегидные смолы получают поликонденсацией формальдегида с фенолом и фосфорилированными фенолами или полифенолами. Соединения типа $(Ar, R)C-P(O)-C(R, Ar)$ под дей-



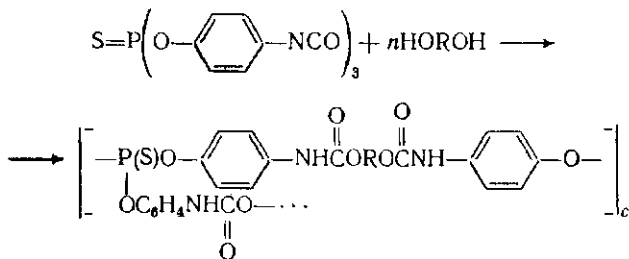
ствием тепла, кислых или щелочных групп распадаются с образованием на первом этапе фосфиновых кислот. Модифицированные фенолформальдегидные смолы получают при использовании в реакционной смеси продуктов конденсации бисфенолов с фосфонитрилхлоридом. Полученные фенолформальдегидные смолы отличаются очень высокой теплостойкостью и огнестойкостью.

Резольные и новолачные смолы модифицируют, вводя в них фосфиты, амидофосфаты, полифосфорную кислоту. Галоид в такие полимерные материалы обычно вводят, применяя в реакции поликонденсации галоидированные фенолы. Имеющиеся в реакционной массе спирты, амины и гидроксиды металлов могут катализировать процессы отщепления галогенсодержащих групп или галогена при поликонденсации.

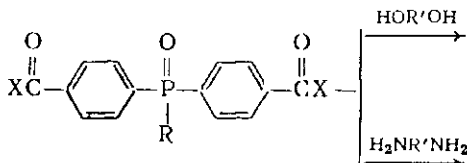
Эпоксидные смолы модифицируют путем введения в реакционную систему галогенированных или фосфорсодержащих эпоксидных смол, а в полиуретаны — соответствующих полиизоцианатов. Из таких галогенированных соединений в основном используют бромированные олигомеры — тетрабромированную эпоксидную смолу [79] типа

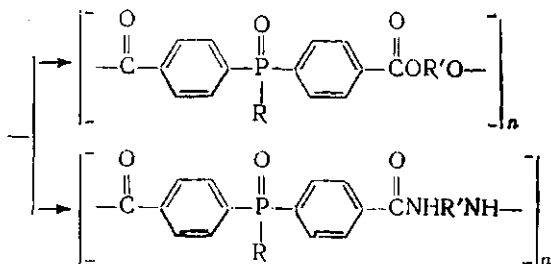


Потери массы при пиролизе этой смолы в области температур 500—800 °С составляют 10%, выделение брома до водорода начинается при 350 °С, температура начала разложения материала 250 °С. При этой температуре из смолы начинает выделяться вода. Фосфор в материалы на основе эпоксидных смол проще вводить на стадии их отверждения. В полиуретаны фосфор вводят не только с полиолами, но и с полиизоцианатами. Среди фосфорсодержащих полиизоцианатов известен $S=P-(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NCO})_3$, при взаимодействии которого с диолами можно получить фосфорсодержащие полиуретаны:

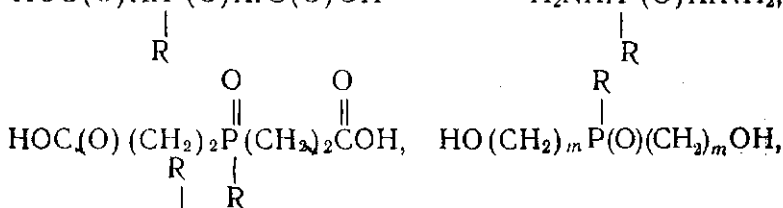


Взаимодействием дихлорангидридов кислот фосфора с ди- или полиоксисоединениями, соответствующими аминами, мочевины получают фосфорсодержащие полиэфиры, полиамиды и полимочевины. Многие из этих полимеров обладают сравнительно невысокой термической и гидролитической устойчивостью. При их разрушении довольно часто образуются полифосфорные кислоты и активные центры, способствующие в дальнейшем протеканию процессов, приводящих к образованию при высоких температурах прочного кокса. Более термически стабильны фосфорсодержащие полимеры с P—C связями. Такие полимеры получают при поликонденсации бифункциональных ариленфосфиноксидов с диолами и диаминами:

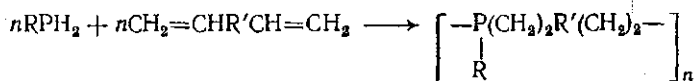
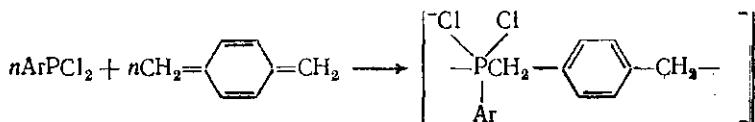




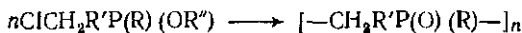
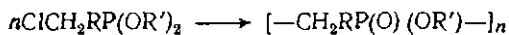
В качестве реакционноспособных фосфорсодержащих соединений с группировками С—Р—С применяют



$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_m \underset{\text{R}}{\text{P}}(\text{O}) (\text{CH}_2)_m \text{NH}_2$. Полимеры, содержащие указанные связи, получают также по реакции:



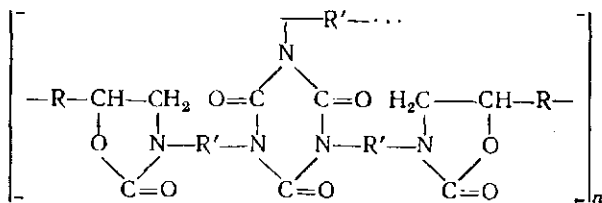
Известно получение полимеров за счет перегруппировки Арбузова:



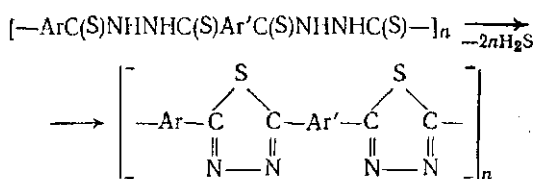
Фосфорсодержащие полимеры этого типа применяют в качестве реакционноспособных замедлителей горения. Если в полимерах есть α -оксиалкильная группа у фосфора, то расщепление происходит по Р—С связи с образованием Р—ОН группы. В свою очередь образование фосфиновых кислот, особенно производных дифенилфос-

финовой кислоты, приводит к дальнейшему их разложению с отщеплением фенильных групп. Известно [177], что такие кислоты плавятся инконгруэнтно, однако включение в полимерные цепи фрагментов, содержащих оксиды фосфинов, обычно способствуют стабилизации структуры полимера, повышению его термической устойчивости. Разложение полимеров в этом случае инициируется ионами водорода и образовавшимися фосфониевыми соединениями.

Для повышения огнестойкости полимерных материалов в них нередко вводят полиэфиры, содержащие серу и фосфор, галогены и фосфор, азот и фосфор. Например, в работе [248] предложен способ получения негорючих фосфорсодержащих политриазинов. Процесс проводят в три стадии: 1) на первой стадии происходит взаимодействие аминофенолов с галоидангидридами кислот фосфора при соотношении аминофенола к галоидангидриду 0,5—2:0,2; 2) на второй стадии идет реакция взаимодействия полученного продукта с хлор- или бромцианом с образованием триазинового продукта; 3) на третьей стадии этот продукт полимеризуют до получения фосфорсодержащих политриазинов. Азотсодержащие полимеры получают введением в материалы гетероциклических мономеров типа триаллилцианурата, N-замещенных имидов малеиновой кислоты, бис(аминофенил)диптиазола и т. д. В основном в качестве азотсодержащих модификаторов, снижающих горючесть и приводящих к повышению огнестойкости материала, применяют реакционноспособные добавки, содержащие N=N, C—N, C=N группы и образующие при реакции получения полимеров циклы, не содержащие или содержащие очень мало водородных атомов. За счет этих фрагментов (циклов) уменьшается скорость горения и увеличивается коксовый остаток. Например, модифицированный пенополиизоцианурат [273], содержащий цепочки типа

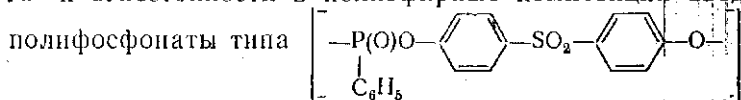


негорюч и образует остаток при пиролизе около 45% от первоначальной массы. В ряде случаев циклолинейные полимеры, содержащие фосфор и азот, получают полициклизацией на последней стадии получения полимера. Например ароматический поли-1, 3,4-тиадиазол получают термической циклодегидратацией регулярных сополитиагидразидов, продуктов взаимодействия полигидразидов с пентасульфидом фосфора. Реакцию полициклизации приводят по схеме [280]:



Негорючесть получаемого полимерного продукта объясняют наличием в нем включений примесей пентасульфида фосфора.

Серосодержащие полифосфонаты получают взаимодействием дигалогидангидридов кислот фосфора с полиоксифениленсульфонами. Например, для повышения дуго- и огнестойкости в полиэфирные композиции вводят полифосфонаты типа



которые получают взаимодействием дихлорагидрида фенолфосфоновой кислоты с бис(4-оксифенил)сульфоном. Процесс проводят в растворе дихлорэтана в присутствии хлорида магния в течение 25 ч в кипящем растворе. После отгонки растворителя и удаления хлористого водорода получают данный полимер [281].

Огнестойкие, термо- и теплостойкие полимерные материалы получают на основе галогенированных простых полиэфиров, содержащих серу, при взаимодействии галогенированных ароматических соединений с дитиофенолами [282] $(\text{Cl}(\text{C}_6\text{Cl}_4\text{C}_6\text{Cl}_4)\text{Cl} + \text{HSArSH} \longrightarrow \text{[—SC}_6\text{Cl}_4\text{C}_6\text{Cl}_4\text{SAr—]}_n + 2\text{HCl})$. В этом случае может происходить взаимодействие любого из атомов галогена с HS-группой, что и приводит в конечном счете к появ-

лению химической дефектности и повышению горючести. Кислородный индекс этих полимеров равен 0,6. Полимеры применяют при изготовлении электроизоляционных покрытий.

Присутствие кислотных остатков $P(O)OH$ в полимерах, например в полиамидах, приводит к повышению упорядоченности структуры полимера, увеличению плотности материала и повышению его огнестойкости [283]. При этом увеличивается термостабильность материала. При использовании олигомерных соединений, содержащих фрагменты с гетероатомами, имеющие высокую полярность, в материале могут образоваться кристаллические участки [284], в результате чего повышается плотность и уменьшается горючесть материала.

Применение олигомеров, содержащих фрагменты антипирирующих модификаторов и ненасыщенные или другие функциональные группировки, при получении полимерных материалов в последнее время получило широкое распространение. Это связано прежде всего с развитием химии и технологии олигомерных соединений. К тому же процесс отверждения ненасыщенных олигомеров более технологически выгоден, поскольку олигомеры менее летучи по сравнению с мономерами, более стабильны к действиям температуры. Кроме того, при их отверждении меньше усадка материала и меньше вероятность образования больших областей микронеоднородностей в материале.

В настоящее время применяют галоген- и фосфорсодержащие олигомеры, в которых есть малеиновые, аллильные, метакрильные, винильные или дивинильные связи. Представляют интерес ненасыщенные фосфорсодержащие олигомеры с двумя типами ненасыщенных связей в олигомере. К такого типа олигомерам относят фосфорсодержащие полиэфиры с малеиновой и аллильной связями. Ранее описано присоединение кислых фосфитов к полналкиленмалеиатам. В том случае, когда в процессе полимераналогичных превращений используют диаллилфосфит, получают полимер с высокой молекулярной массой, содержащей аллильные и малеиновые связи, которые могут сополимеризоваться между собой [259]. Правда, в данном случае регулярного чередования двойных связей разного типа нет. Следовательно, вероятность образования упорядоченных участков в по-

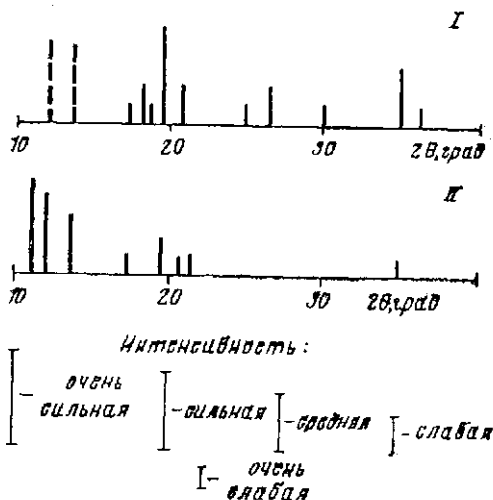
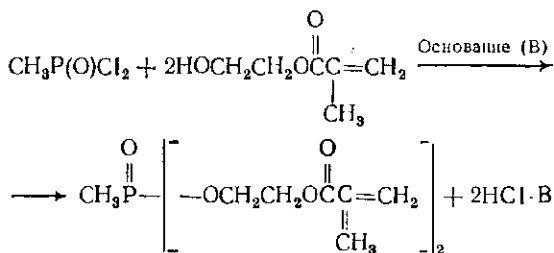


Рис. 8.1. Штрихдиаграммы некоторых фосфорсодержащих полимеров: I — доотвержденный полимер полиэтиленмалеинаталлилфосфоната. Доотверждение проводилось при 170 °С в течение 7 ч. II — полимер полиэтиленмалеинаталлилфосфоната. Полимеризация проводилась при 140 °С в течение 24 ч.

лимерах невелика. При получении полиалкиленмалеинаталлилфосфонатов [285, 286] путем реакции полиперэтерификации диэтилаллилфосфоната с полиэтиленфумаратом образуется олигомер с регулярным чередованием аллильных и малеинатных связей. При полимеризации полученного олигомера образуется полимер упорядоченной структуры, штрихдиаграмма которого приведена на рис. 8.1. В процессе доотверждения полученного упругого полимера при 170 °С в течение 10 ч повышаются физико-механические свойства материала, его огнестойкость. При этом линии на штрихдиаграмме этого полимера сдвигаются в сторону больших углов, а на месте сравнительно интенсивных линий (штрихдиаграмма полимера I) в области 10—13°, соответствующих межплоскостным расстояниям 4,0 и 3,4 Å, появляются после доотверждения штриховые рефлекссы, которые можно объяснить образованием текстуры в полимере. Кроме того, на штрихдиаграмме есть линия очень сильной интенсивности, соответствующая межплоскостному расстоянию 2,36 Å, и линия средней интенсивности соответству-

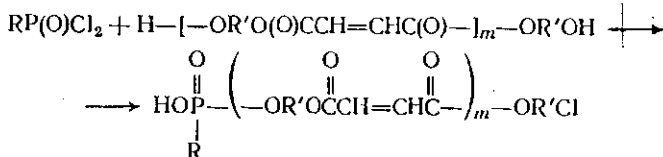
ющая межплоскостному расстоянию 1,35 Å. На основании этих данных можно предположить образование текстуры за счет послойного расположения фрагментов, содержащих Р—О—Н группировки, с расстоянием между слоями, близким к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов О...Р. Остатки полимера после пиролиза имеют также ориентированную структуру. Потери массы при горении этого полимера не превышают 6%. Таким образом введение в фосфорсодержащие олигомеры регулярно чередующихся аллильных и маленнатных групп в соотношении 1:1 приводит к образованию огнестойких полимеров.

Из ненасыщенных олигомеров широкое применение в производстве трудновоспламеняемых стеклопластиков находят фосфорсодержащие метакрилаты [281, 282], которые применяют совместно с полиалкиленмаленнатами, содержащими галогены. Ди(метакрилоксиэтил)метилфосфонат получают по следующей схеме:

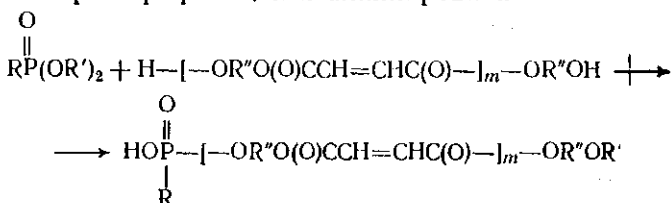


Фосфорсодержащие полналкиленмаленнаты предложено получать [169, 170] с помощью реакции полиперезтерификации эфиров фосфоновых или фосфорных кислот с низкомолекулярными полналкиленмаленнатами в присутствии катализаторов или путем полиэтерификации дихлорангидридов этих кислот с аналогичными диоксисоединениями в инертной атмосфере (с отдувкой низкомолекулярных продуктов реакции). Эти олигомеры в зависимости от строения гидроксилсодержащего ненасыщенного олигоэфира получают с различной молекулярной массой. Если в состав гидроксилсодержащего олигоэфира не входят объемные кислотные остатки, например, хлорэндиковый, то молекулярная масса полученных продуктов невелика из-за протекающих процессов алки-

лирования или хлорирования олигоэфира. Ниже приведены конкурентные реакции: полимеризации и хлорирования



и полиперэтерификации и алкилирования



Введение металлсодержащих катализаторов снижает вероятность разрыва связей O—C в P—O—C группах и увеличивает вероятность разрушения P—O связей. Попытки получить ненасыщенные олигомеры с трихлорметильной группой у атома фосфора также не увенчались успехом из-за галоформного распада фосфорорганического мономера [289]. В том случае, когда в реакции полиэтерификации применяли галогенангидриды фосфоновых кислот и полиалкиленмаленатхлорэтидат процесс происходил с образованием сравнительно высокомолекулярных олигомерных соединений.

По данным, имеющимся в литературе, можно сделать вывод о избирательности протекания ряда реакций при получении фосфорсодержащих ненасыщенных олигомеров. Эта избирательность обусловлена не только химическим строением реагентов, но и структурой образующихся агрегатов молекул. На рис. 8.2 приведены дифракционные картины фосфорсодержащих олигомеров: полибутиленфумаратфенилфосфоната с молекулярной массой 450, который кристаллизуется при охлаждении его в ампуле до -70°C , и полиаллилглицеринэтиленхлорэтидатметилфосфоната с молекулярной массой 1800, который является твердым продуктом. Вероятно различие в дифракционных картинах объясняется тем, что в первом случае протекает агрегирование олигомер-

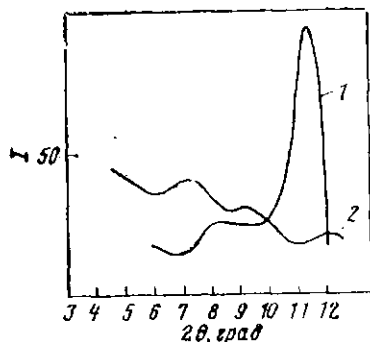
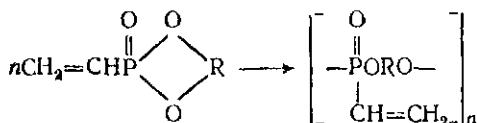


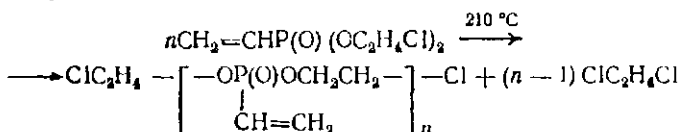
Рис. 8.2. Дифракционные картины фосфорсодержащих олигомеров: 1 — поли-1,3-бутиленмалеатфенилфосфонат; 2 — полиадилглицеринэтиленхлоридатметилфосфонат.

ных молекул по фосфорсодержащим группировкам. При этом олигомер как бы подстраивается под структуру агрегатов мономера, во втором случае структура агрегатов фосфорсодержащего мономера разрушается и образуется аморфный сравнительно стабильный фосфорхлорсодержащий олигомер.

Сравнительно высокомолекулярные ненасыщенные олигомеры получены реакцией полимеризации циклов



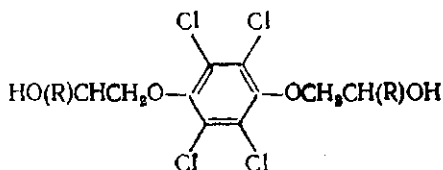
Такого же типа олигомеры предложено [76, с. 215] получать гомополиконденсацией дихлорэтилового эфира винилфосфоновой кислоты



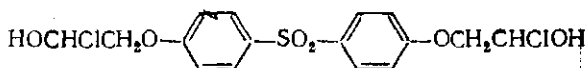
В целом развитие исследований в области синтеза и изучения фосфорсодержащих функциональных олигомерных соединений еще недостаточно, мало еще и практических рекомендаций по синтезированным олигомерам, хотя путь получения олигомерных замедлителей горения является перспективным.

Несколько больше данных по синтезу и применению галогенсодержащих ненасыщенных олигомерных соединений и полимеров. Из наиболее распространенных антипиренирующих модификаторов для ненасыщенных полиэфиров известны хлорэндиковый и тетрахлорфталевый ангидриды. На основе этих ангидридов получают галоген-

ированные полималеинаты. Полиэфиры, включающие фрагменты хлорэндиковой кислоты, при нагревании выше 200 °С могут разрушаться. Поэтому процессы синтеза этих полиэфиров целесообразно проводить при 160 °С. Однако горючесть сополимеров на основе этих полиэфиров ниже по сравнению с сополимерами на основе полиэфиров, включающих остаток тетрахлорфталевой кислоты. Известно [290] получение полималеинатов с включением хлорсодержащих и хлорсеросодержащих диолов типа —



и



Несмотря на то, что процессы химической модификации более эффективны, чем применение химически инертных замедлителей горения, есть определенные специфические особенности их проведения, связанные с устойчивостью фрагментов антипирюющих модификаторов. Наиболее рациональным и простым методом является модификация на стадии олигомеризации. Реакционноспособные олигомеры, содержащие фрагменты антипирюющих модификаторов, более выгодны, потому что обладают более высокой устойчивостью, малой летучестью и, следовательно, малой токсичностью, они более технологичны, чем мономеры, не вызывают высоких усадок материала. Применение методов химической модификации и отдельных антипирюющих модификаторов зависит от природы материала и требований по улучшению его свойств и, конечно, по повышению его огнестойкости и пожаробезопасности.

ПРИМЕНЕНИЕ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ ГОРЕНИЯ И АНТИПИРИРУЮЩИХ СОСТАВОВ В КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Применение тех или иных смесей замедлителей горения, а также способы введения этих смесей в материал или способы модификации полимерных материалов во многом зависят от свойств самого материала и его горючести. Поэтому представляет интерес вначале рассмотреть свойства и получение полимеров и полимерных материалов с пониженной горючестью, в состав которых не входят замедлители горения.

9.1. ПОЛИМЕРЫ И ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТЬЮ

Поливинилхлорид, его сополимеры и материалы на их основе. Поливинилхлорид воспламеняется при 300—400 °С, температура его самовоспламенения выше 500 °С. Кислородный индекс поливинилхлорида равен 0,4. На воздухе поливинилхлорид начинает разлагаться с выделением хлорида водорода при 150 °С. При горении уже на первых стадиях из поливинилхлорида выделяется весь хлор.

Поливинилхлорид (ПВХ) получают суспензионной или эмульсионной полимеризацией. Большая часть ПВХ производится суспензионным способом [285]; типовой рецепт (масс. ч.) приведен ниже:

Винилхлорид	100	Стабилизатор	0,3—1,0
Вода	150—200	Регулятор рН	0,1—1,0
Инициатор	0,2—0,8		

Полимеризацию проводят при температурах не более 88 °С и давлении до 1,4 МПа. Окончанием процесса считают понижение давления до 0,35 МПа. Затем полученный порошок сушат при 80—120 °С до содержания влаги 0,5%. В результате получают полимер, который содержит около 55% хлора. Дальнейшая переработка

полимера проводится при температурах до 180 °С. Таким образом, температура переработки материала превышает температуру начала его разложения на воздухе. Чтобы предотвратить разрушение материала при таких температурах (исключить потери хлора и снижение эластичности материала) в композицию ПВХ вводят стабилизаторы или дополнительно замедлители горения. Полученный полимер применяют для получения жесткого и мягкого ПВХ, а также пенополивинилхлорида. Ниже приведены типовые рецептуры жесткого и мягкого ПВХ с пониженной горючестью и пенополивинилхлорида (масс. ч.):

	Жесткий ПВХ	Мягкий ПВХ	Пенополивинилхлорид	
			ПВХ эмульсионный	Метилметакрилат
ПВХ суспензионный	100	100	100	
Стабилизатор	2—5	4		
Смазывающие вещества	1,5—4	—	28	0,8—1,0
Пластификатор	—	33		
Замедлитель горения (трикрезилфосфат)	—	22	10—16	
Синергист (триоксид сурьмы)	—	4	8	

Изделия из композиционных материалов на основе ПВХ применяют в строительстве, транспорте (железнодорожном, автомобильном), судостроении, кабельной и электротехнической промышленности. Такое разнообразие в применении обусловлено комплексом свойств материалов на основе ПВХ.

Широкое применение в различных областях техники находят изделия из винипласта, который применяют в конструкциях теплообменной аппаратуры, вентиляционных воздуховодов, для обшивки навесных, самонесущих стеновых панелей. Винипласт применяют также для плит и покрытий. Поливинилхлорид может перерабатываться в волокна, пенопласты, рулонные материалы.

Политетрафторэтилен и материалы на его основе. Политетрафторэтилен (ПТФЭ) относится к одному из широко известных фторированных полимеров, на основе которого выпускают фторопласт-4 (фторлон-4). Этот

материал является почти негорючим. Кислородный индекс его равен 95; заметная деструкция начинается при 450 °С. Благодаря комплексу ценных свойств ПТФЭ применяют в атомной и химической промышленности, авиационной и космической технике.

Политетрафторэтилен получают полимеризацией в водной суспензии или эмульсии. Суспензионный ПТФЭ получают в автоклаве под давлением до 10 МПа и температуре до 80 °С. Затем полимер отделяют от жидкой фазы, дробят и сушат при 160 °С. В этом случае ПТФЭ представляет собой рыхлый волокнистый порошок. Эмульсионный ПТФЭ получают в присутствии эмульгатора при 55—70 °С и давлении до 7 МПа. После выделения из массы полимер представляет собой тонкодисперсный порошок. Технологические операции при температурах до 300—400 °С не приводят к существенному изменению свойств ПТФЭ.

Из сополимеров фторированных непредельных углеводородов получают негорючие каучуки, огнезащитные ткани, покрытия, их применяют как конструкционные материалы.

Поликарбонат и материалы на его основе. Поликарбонат относят к группе трудновоспламеняемых материалов. Кислородный индекс этого материала в зависимости от входящих в его состав компонентов изменяется от 26 до 29. Температура разложения полимера выше 320 °С, температура плавления 220—230 °С.

Поликарбонат обычно получают фосгенированием, реже перэтерификацией (при температуре 250—300 °С).

В изделия поликарбонат перерабатывают литьем под давлением, экструзией, прессованием и отливкой из растворов.

Для повышения огнестойкости в материалы на основе поликарбоната вводят замедлители горения или модифицированный поликарбонат.

Поликарбонат применяют в электро- и радиотехнике, в строительстве и транспорте. Стеклонаполненный поликарбонат применяют в качестве конструкционного материала.

Материалы из полиарилатов. Полиарилаты относятся к горючим полимерам, но они самозатухают при вынесении из огня.

Получают полиарилаты поликонденсацией дихлорангидридов тере- и изофталевой кислот с дифенилолпропаном или поликонденсацией фенолфталеина с дихлорангидридами тере- или изофталевой кислот в высококипящем растворителе в токе инертного газа при 180—220 °С. После выделения из растворителя полученные порошки перерабатывают в изделия.

Ниже приведены некоторые свойства полиарилатов Д и Ф.

	Полиарилат Д	Полиарилат Ф
Плотность, кг/м ³	1217	1217
Температура, °С		
плавления	250—285	300—340
разложения	450	500
Верхний предел рабочих температур, °С	До 180	До 250
Морозостойкость, °С	100	100
Водопоглощение, %	0,15—0,20	0,05—0,10
Разрушающее напряжение, МПа		
при растяжении	До 90	До 50
при изгибе	До 120	До 65
при сжатии	До 120	До 90
Электрическая прочность, МВ/м	18	18

Полиарилаты применяют в электро- и радиотехнической промышленности, на их основе производят пленочные материалы, покрытия, стеклопластики. Модифицированные полиарилаты применяют как связующее в термо- и огнестойких стеклопластиках (прочность при растяжении около 150 МПа). Из-за высоких температур плавления введение замедлителей горения в расплавы затруднено.

Материалы на основе полиимидов. В настоящее время наибольшее распространение получили линейные ароматические полиимиды.

Производят не только полиимиды, но и полиимидоамиды и полиимидоэфир, обладающие лучшими технологическими свойствами.

Общим способом получения полиимидов является двухстадийный процесс поликонденсации производных три- или тетракарбоновых кислот и фенилендиаминов. На завершающей стадии процесс проводят в вакууме при температурах до 300 °С. При одностадийном способе получения плавких и растворимых полиимидов их нагревают до 210 °С в токе инертного газа. Одним из

промышленных полиимидов является поли-N,N'-(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимид (ПМИ). Это негорючий полимер с плотностью 1420 кг/м³, нерастворимый в органических растворителях. ПМИ не плавится, при нагревании на воздухе начинает разлагаться при 435 °С. При деструкции ПМИ выделяются СО и СО₂ и образуется карбонизованный остаток, содержащий азот.

На основе ПМИ получают армированные материалы, лаки, эмали, волокна, применяемые в электротехнике, машиностроении, самолетостроении, ракетной и космической технике. Для повышения огнестойкости полиимиды подвергают модифицированию или в них вводят наполнители.

Инден-кумароновые смолы и материалы на их основе. Инден-кумароновые смолы получают полимеризацией ненасыщенных соединений, содержащихся во фракциях каменноугольного, пиролизного дегтя или в сыром бензоле. По температуре размягчения полимеры делят на семь фракций (пределы изменения температур размягчения 60—140 °С). Материалы на основе этих полимеров не горят, но обугливаются в пламени горелки. В строительстве широко применяют кумароновые плитки [285, с. 112].

Материалы на основе амидоальдегидных смол. Неотвержденные амидоальдегидные смолы относят к карбамидным олигомерам. Карбамидные олигомеры применяют для получения аминопластов, слонстых пластиков, древесностружечных плит, пенопластов, клеев, эмалей, лаков.

Отвержденные карбамидные смолы с минеральным наполнителем разлагаются при действии огня с образованием СО, СО₂ и NH₃. Температура воспламенения карбамидных смол выше 400 °С. Коксовое число меламинаформальдегидного полимера равно 44,0. Процессы получения карбамидных олигомеров и отвержденных материалов хорошо описаны в работе [85, с. 139 сл.].

Меламиноформальдегидные смолы используют в стеклотекстолитах и других слоистых пластиках.

Стеклотекстолиты на основе этих смол самозатухают при удалении огня, отличаются сравнительно высокой тепло- и дугостойкостью. Обычно переработку в изделия в этом случае осуществляют прессованием при 120—130 °С и давлении 10—14 МПа. Перед такой переработ-

кой для повышения огнестойкости в материалы вводят смеси замедлителей горения.

Материалы на основе фенолоальдегидных смол. Пластические массы на основе фенолоальдегидных смол называют фенопластами. Фенопласты относят к трудносгораемым и трудновоспламеняемым материалам, температура воспламенения превышает 500°C , температура начала окисления 250°C .

Фенолоальдегидные смолы легко модифицируются другими смолами.

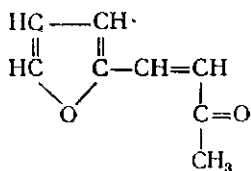
Широко распространена переработка пресс-порошков или пресс-материалов в изделия. Пресс-порошки на основе твердых смол получают вальцеванием или экструзией при температуре не более 130°C . Пресс-материалы на основе резольных смол и наполнителей (волокнистых или листовых) производят смешением компонентов при температурах не более 70°C . Полученные листы сушат и прессуют при температуре не выше 200°C (для стеклотекстолита) и давлении до 10 МПа (для асботекстолита). Следовательно, замедлители горения, введенные в материал, должны выдерживать такие температуры без разрушения и изменения состава.

На основе пресс-порошков и пресс-материалов производят изделия и конструкции, применяемые в электротехнической промышленности, самолетостроении, космической технике, химической промышленности, строительстве, транспорте. На основе фенолоальдегидных смол готовят также пенофенопласты и сотофенопласты. Пенофенопласты применяют в армированных и трехслойных конструкциях стеновых панелей, перекрытий в строительстве и судостроении, а сотофенопласты — в самолето- и судостроении, в жилищном строительстве и на железнодорожном транспорте.

Пластические массы на основе фурановых смол. Производство фурановых смол невелико. Полимеры на основе фурановых смол получают поликонденсацией или полимеризацией из фурфурола, фурфурилового спирта и фурфурилиденацетона.

В присутствии сильных кислот, типа бензол или толуолсульфокислот, образование неплавких, нерастворимых полимеров происходит при $50\text{--}70^{\circ}\text{C}$. Для изготовления пластобетонов, замазок для футеровочных работ, мастик и пресс-материалов в качестве связующих при-

меняют мономеры ФА



и ДИФА (технический дифурфурилиденацетон).

Мономер ФА используют в качестве связующего в производстве негорючих древесностружечных плит. На основе этого мономера получают негорючие пластобетоны.

При изготовлении таких материалов в композицию вводят 70—90% минеральных наполнителей.

Кремнийорганические полимеры и пластмассы на их основе. Полиорганосилоксаны с высоким содержанием фенильных групп являются трудносгораемыми полимерами. Однако материалы на их основе, например силиконовые высоконаполненные каучуки, становятся горючими после непродолжительной работы в атмосферных условиях [44]. На основе полиорганосилоксанов выпускают лаки и эмали, отверждающиеся при 200—250 °С. Лаки и эмали (при использовании в качестве пигмента алюминиевой пудры) применяют для окраски деталей, работающих при 450—500 °С.

В электроизоляционных и теплостойких конструкциях используют стеклотекстолиты и стекловолокниты на основе кремнийорганических полимеров, которые могут длительно работать при 250—300 °С. Пенопласты на основе полиорганосилоксанов также характеризуются высокой теплостойкостью и негорючестью. Композиции представляют собой порошки, включающие полиметилфенилсилоксановый полимер, газообразователь, катализатор отверждения и наполнитель. При постепенном повышении температуры до 250 °С композиции расплавляются, вспениваются и отверждаются. Введение 12—15% алюминиевой пудры приводит к повышению прочности пенопласта.

В большинстве случаев материалы на основе полиорганосилоксанов горючи. Поэтому для повышения огнестойкости их модифицируют.

9.2. ПРИМЕНЕНИЕ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ ГОРЕНИЯ И АНТИПИРИРУЮЩИХ СОСТАВОВ В КОНСТРУКЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Введение замедлителей горения или их смесей зависит не только от свойств материала и замедлителя горения, но и технологии получения материалов, условий введения замедлителей горения в материал, последующей переработки материала в изделия.

В элементах конструкций, используемых в транспортных средствах, строительстве, машиностроении, находят применение: наполненные материалы (слоистые пластики, волокниты и др.); непаянные (обычно термопласты, органическое стекло) и газонаполненные (пено-, поро- и сотопласты) материалы.

Газонаполненные материалы используют как тепло- и звукоизоляционные.

Наполненные полимерные материалы. Наполненные полимерные материалы применяют в качестве материалов, несущих основную нагрузку в конструкциях, а также в качестве декоративных облицовочных материалов, в транспортных средствах (корпуса автомобилей, судов, железнодорожных вагонов, внутренняя облицовка салонов, внутренние перегородки в подводных и наводных судах, самолетах), в строительстве (элементы несущих стен, облицовка стен, перегородки, элементы дверных конструкций, шахтная крепь).

В качестве наполнителей полимерных материалов используют древесные стружки, древесную муку, стеклянную ткань, асбестовую ткань, фанерные листы, различные волокна (стеклянные, органические, асбестовые, углеродные), порошки металлов, песок. Связующим в таких материалах являются фенолоформальдегидные, мочевиноальдегидные смолы, поликарбонат, а также полиэферы, эпоксидные смолы, полиамиды.

Для снижения горючести и повышения огнестойкости конструкционных наполненных полимерных материалов в них вводят антипирлирующие составы, содержащие различные замедлители горения (хлорированные парафины, декарбромдифенилоксид, гексабромбензол, трис (2,3-дибромпропил)фосфат, арилфосфаты, соединения сурьмы, гидроксид алюминия, борат цинка).

Антипирлирующие составы вводят в материал со связующим или в процессе его переработки в изделия. Чаще антипирлирующие составы добавляют в процессе получения связующего или неотвержденной смолы. Например, в новолачные смолы вводят такие замедлители горения, как фосфат натрия, поливинилхлорид, фосфат аммония, вместе с отвердителем [292]. В качестве наполнителя в этом случае применяют асбестовую бумагу. Отверждение и дальнейшая переработка материала проводится при температурах, не превышающих 110°C, т. е. при таких условиях, когда разрушения компонентов антипирлирующего состава и связующего не происходит. На основе этого материала получают «негорючую» декоративную фанеру, которую используют как облицовочный материал в строительстве.

Трудновоспламеняемые и трудносгораемые древесноволокнистые и древесностружечные плиты, древеснослоистые и бумажнослоистые пластики находят применение в строительстве, железнодорожном транспорте, судостроении и самолетостроении.

При производстве древесноволокнистых плит используют древесное волокно или любой другой растительный волокнистый материал с соотношением длины и толщины волокна, равным не менее 30 [85], фенолоформальдегидные или карбамидные полимеры типа КС, МФ-17, МФ-20, антисептики и замедлители горения, например пентахлорфенолят натрия, буру $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, сульфат и фосфат аммония и гидрофобизирующие добавки, обычно в виде парафиновой эмульсии, а также сульфат аммония для осаждения в материале (на волокне) гидрофобных эмульсий [291, с. 122—124]. Причем пентахлорфенолят натрия может играть роль замедлителя горения и антисептика. Древесноволокнистые плиты изготовляют прессованием под давлением 5,6 МПа; максимальная температура прессования и сушки равна 220°C. В этих условиях происходит отверждение связующего. Из добавок антипирлирующего состава не разрушаются сульфат аммония (разлагается при температуре выше 350°C) и пентахлорфенол (разрушается при 310°C), а бура теряет кристаллизационную воду при температурах выше 200°C, т. е. при прессовании и сушке. Правда, при акклиматизации древесноволокнистых плит происходит их увлажнение до 6—10%. При этом возможно восста-

новление первоначального антипирлирующего состава; удовлетворяющего требованиям пожаробезопасности: выделение при горении в предпламенную зону паров воды и снижение за счет этого токсичных газов и паров.

Трудногораемые древесностружечные плиты содержат 80—85% древесины, 8—12% связующего и 6—10% воды. В качестве связующих в этих плитах применяют фенолоформальдегидные, меламино- и мочевиноформальдегидные полимеры, наибольшее распространение из которых получили мочевиноформальдегидные полимеры М-48, МФСМ, М-60, М-19-62. Древесностружечные плиты получают горячим прессованием при 140—180°C. При этих температурах возможен распад кислого фосфата аммония ($T_{\text{разл}} \approx 70^\circ\text{C}$). Однако продукты распада достаточно реакционноспособны и взаимодействуют с полимерами, содействуя их отверждению. При производстве плит необходимо ввести в материал гидрофобные, антисептические добавки и замедлители горения, аналогичные тем, которые используют при производстве древесноволокнистых плит.

Среди декоративных трудногораемых материалов широкое применение в строительстве и транспорте находит бумажно-слоистый пластик. Для производства этого пластика используют крафт-бумагу, пропитанную резольными смолами, содержащими замедлители горения, например фосфаты аммония. Вместо фенолоформальдегидного полимера применяют в ряде случаев мочевино-меламиноформальдегидные или меламиноформальдегидные полимеры. Известны слоистые пластики, армированные фольгой.

Применение рассмотренных материалов, несмотря на невысокие механические свойства и малую теплостойкость, выгодно благодаря их малой стоимости. Однако в конструкциях, где необходима высокая прочность, обычно используют стеклопластики и стеклотекстолиты. Эти материалы изготовляют из трудногораемых и трудновоспламеняемых полимеров (фенолоформальдегидной смолы — стеклотекстолиты КАСТ, кремнийорганических смол — стеклопластики СКП-9, СКС-9, поликарбоната). Несмотря на пониженную горючесть связующего, для придания огнестойкости материалу в стеклопластики и стеклотекстолиты вводят замедлители горения или антипирлирующие составы. Стеклотекстолиты КАСТ получа-

Таблица 9.1. Эксплуатационные характеристики некоторых стеклопластиков и стеклотекстолитов

Материал (марка)	Связующее	Плотность материала, кг/м ³	Температура эксплуатации, °С	Горючесть	Разрушающее напряжение, МПа		
					при изгибе	при растяжении	при сжатии
КАСТ-В	Фенолоформальдегидный полимер	1850	Длительно 200; кратковременно 100	Негорючий	118	226	93
ВФТ-С	То же	1850	200	Самозатухающий	331	315	351
Стеклопластик на основе ткани ТС 8/3	Эпоксиполиэфирный полимер	1300	270 (теплостойкий)	Самозатухающий	539 (20 °С); 500(60 °С)	392	314,6 (20 °С) 265(60 °С)
Стеклопластик на основе ткани АСТТ-5С ₂ О	То же	1300	—	Самозатухающий	372(20 °С) 343(60 °С)	294	245(20 °С) 235(60 °С)

ют на основе стеклянной ткани переплетения «сатин 8/3», пропитанной фенолоформальдегидной смолой, содержащей замедлители горения типа сульфата аммония, буры. После сушки при 50—125 °С пакеты из пропитанной ткани, нагретые до 80 °С, прессуют при 145—200 °С. При этих условиях замедлители горения не разрушаются.

Стеклопластики и стеклотекстолиты применяют в транспортных средствах и в меньшей степени в строительстве из-за их высокой стоимости. Стеклотекстолиты используют в судо- и самолетостроении. В этих отраслях промышленности они успешно конкурируют с металлами. Правда, плотность у стеклотекстолитов такого типа больше (2200 кг/м³) по сравнению с плотностью стеклопластиков, в которых связующими являются полиэфирные и эпоксидные смолы. Прочностные характеристики последних выше, чем рассмотренных ранее стеклотекстолитов.

Снижение горючести стеклопластиков на основе эпоксидно-полиэфирного полимера, свойства которых приведены в табл. 9.1, достигается введением в связующее хлорсодержащих компонентов и триоксида сурьмы. Обычно для снижения горючести материалов из полиэфиров применяют галогенсодержащие или фосфоргалогенсодержащие замедлители горения в сочетании с соединениями сурьмы или гидроксидом алюминия. Замедлители горения вводят в связующее в процессе смешения компонентов связующего (ненасыщенного полиэфира, мономера и инициатора). В некоторых случаях [294] проводят обработку изделий эмульсией, содержащей соединения типа три(бромхлорпропил)фосфата, фосфорсодержащий эмульгатор и галогенсодержащий растворитель (типа перхлорэтилена). Связующие обычно отверждают при комнатной температуре или температурах, не превышающих 80 °С, поэтому выпотевания, вымывания и разрушения замедлителей горения при технологической переработке материалов не наблюдается. Для снижения горючести и повышения огнестойкости пластмасс на основе ненасыщенных полиэфирных и эпоксидных смол применяют самые разнообразные замедлители горения и их смеси, учитывая при этом условия эксплуатации изделий.

Огнестойкие слоистые пластики на основе эпоксидной смолы содержат бромированные эпоксисоединения,

изоциануровую кислоту, бисмалеинимид. Все указанные замедлители горения реакционноспособны и являются скорее антипирлирующими модификаторами, поскольку при отверждении вступают во взаимодействие со связующим [295]. При этом ткань предложено обрабатывать аминопропилтриэтоксисиланом. В результате получают самозатухающий материал (время самозатухания 3,5 с); разрушающее напряжение при изгибе 578 МПа при 20 °С и 431 МПа при 200 °С.

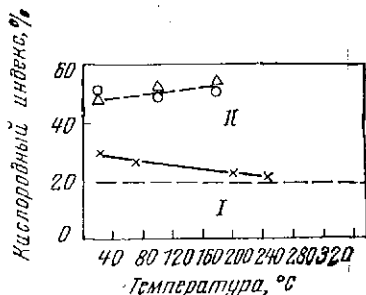
Полимерные материалы с высокой огнестойкостью на основе эпоксидных и полиэфирных смол получают в основном с использованием антипирлирующих модификаторов и замедлителей горения типа Sb_2O_3 , $Al(OH)_3$, Al_2O_3 , глины, силикагеля. Например, полимерные материалы с высокой химической стойкостью, огнестойкостью, механической прочностью получают за счет введения в связующее (эпоксидную смолу) 1,3-бис(2,4,6-трибромфенокси)пропана и триоксида сурьмы [51]. Кислородный индекс полученного материала равен 40,5.

В последнее время триоксид сурьмы стали заменять на гидроксид алюминия. Обусловлено это тем, что гидроксид алюминия дешевле, способствует снижению дымообразования и не вызывает окрашивания материалов.

Для конструкций, используемых в транспортных средствах, жилищном строительстве, важно снизить их горючесть при сохранении эксплуатационных характеристик, а также уменьшить количество выделяющихся при горении дыма и токсичных газов. Хорошие результаты были получены при введении в материалы гидроксида алюминия, обработанного силанами [296]. Однако гидроксид алюминия как замедлитель горения менее эффективен, чем триоксид сурьмы, а применение его в количестве до 40% резко снижает физические и механические свойства материала. Поэтому в ряде случаев используют смеси $Al(OH)_3$ и Sb_2O_3 . Следует отметить, что большее значение имеет дальнейшая обработка и «доводка» материала, т. е. защищают материал покрытием или краской или используют без покрытий. При испытании стеклопластиков, слоистых пластиков с керамическим покрытием или окрашенных вспучивающейся при нагревании краской [144] было установлено, что для одного и того же связующего на основе полиэфирной смолы с замедлителями горения индекс распространения пламе-

Рис. 9.1. Изменение кислородных индексов армированных материалов в зависимости от температуры:

△ — результаты замеров для материала, состоящего из 19 слоев стеклянной ткани, пропитанной связующим с замедлителями горения; ○ — результаты замеров для материала, состоящего из 8 слоев стеклянной ткани, пропитанной связующими с замедлителями горения; × — результаты замеров для материала, армированного графитовыми волокнами (содержит замедлители горения). Пунктирная линия — линия раздела легко воспламеняющихся (I) и трудно воспламеняющихся материалов (II).



ни при использовании стеклянной ткани (как наполнителя) или керамического покрытия в 2 раза ниже, чем при окраске.

На изменение показателей воспламеняемости (кислородных индексов) и на снижение горючести большое влияние оказывает вид наполнителя. При замене стеклянной ткани на углеродные волокна характер зависимости кислородного индекса от температуры изменяется (рис. 9.1). В то же время независимо от числа слоев стеклянной ткани в материале кислородный индекс практически остается постоянным.

Обычно прочностные характеристики материала (огнестойкость материала и др.) снижаются с повышением температуры окружающей среды. Проведение таких сопоставлений полезно при оценке перспективности использования материала для определенной конструкции.

Широкое применение находят сэндвичевые панели или композиционные панели, состоящие из нескольких слоев различных материалов, скрепленных между собой. В таких панелях, например [297], используют ароматические полиамиды или стеклопластики на основе бисмаленмида, а также стеклопластики на основе фенольных и эпоксидных смол. В качестве декоративной отделки применяют поливинилфторид или другие фторированные полимеры. Огнестойкость таких материалов оценивают (при воздействии на панели горелки) по увеличению температуры на обратной стороне панелей и по сохранению их прочности. Как видно из приведенных составов, в таких конструкциях применяют наряду с реактопластами также и термопласты.

Трудновоспламеняемые слоистые пластики готовят на основе поливинилхлорида. Обычно для повышения огнестойкости материалов на основе поливинилхлорида применяют хлорированные парафины, триоксид сурьмы и другие соединения сурьмы, трикрезилфосфат или другие соединения фосфора, активные наполнители. Ниже приведена рецептура самозатухающего листового материала с кислородным индексом 29 [61] масс. ч.:

Поливинилхлорид	100	Свинцовые белила	2
Трикрезилфосфат	20	Карбонат кальция, обра-	
Диоктилфталат	10	ботанный акриловой	
Хлорированный парафин	10	кислотой	200
Стеарат свинца	1	Пероксид дикумила	0,03

На основе полиэтилентерефталата и стеклянного волокна с добавлением галогенсодержащего замедлителя горения (17%), Sb_2O_3 (10%) и эпоксидной смолы (5%) при температуре 280 °С был получен [298] огнестойкий стеклопластик с кислородным индексом 32,5.

Незаполненные материалы, используемые в элементах конструкций. Незаполненные материалы на основе термопластов применяют в элементах конструкций, не подверженных высоким динамическим нагрузкам. В строительных и транспортных средствах их используют в качестве облицовочных плиток, которые изготовляют из ударопрочного полистирола [299]. Температура начала разложения полистирола в инертной атмосфере 330 °С, температура начала термоокисления 120 °С. Одним из основных продуктов, выделяющихся при разложении, является мономер. Для снижения горючести полистирола (и его сополимеров) в него вводят смесь замедлителей горения, содержащую бромированный бензол, триоксид сурьмы, хлорированный полиэтилен, ПВХ, фосфорсодержащие соединения, эпокси-соединения.

Ниже приведена примерная рецептура такого материала (масс. ч.):

Полистирол	80
Диаддукт гексахлорцик-	
лопентадиена и фура-	
на	7,5
Триоксид сурьмы	5

Обычно при технологических режимах получения полистирола или сополимеров стирола температура не

превышает 200—235 °С. Поэтому введение бромсодержащих замедлителей горения с высокими температурами плавления, например оксида декабромдифенила, представляет затруднения. В том случае, когда такие замедлители горения удастся ввести в материал, термостабильность его повышается.

В строительстве, транспорте, самолетостроении используют органические стекла из поликарбоната с пониженной горючестью. Для снижения горючести этого полимера применяют сульфокислоты, галогенсодержащие замедлители горения. Например, была получена [239] прозрачная самозатухающая композиция на основе поликарбоната (100 масс. ч.) и 2,5-дихлортиофен-3-сульфоната натрия (0,01 масс. ч.); время самозатухания 8,6 с.

9.3. ВЕЩЕСТВА, ЗАМЕДЛЯЮЩИЕ ГОРЕНИЕ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Широкое применение в строительстве и транспорте, в качестве теплоизоляционных материалов нашли газонаполненные пластмассы (пенопласты, поропласты и сотопласты).

Пенопласты — это материалы с закрытыми несообщающимися ячейками, заполненными газом или смесью газов. В поропластах ячейки или полости, заполненные газом, сообщаются между собой. Сотопласты имеют регулярно повторяющиеся полости правильной формы, образующиеся при литье материалов.

В производстве газонаполненных пластмасс применяют как термопласты, так и реактопласты. Ячеистая или пористая структура обеспечивается за счет введения в них газо- или пенообразователей. Среди газообразователей различают: 1) порофоры — вещества, выделяющие газ (обычно N_2 , CO_2 , NH_3) при их необратимом разложении; 2) карбонаты — неорганические вещества, разлагающиеся с образованием в основном CO_2 , карбонат аммония разлагается на NH_3 и CO_2 ; 3) адсорбенты — вещества, выделяющие сорбированные газы (уголь, силикагель); 4) вещества, выделяющие газы при химическом взаимодействии компонентов, например металлов и кислот; 5) жидкие вспенивающие вещества, обычно легкокипящие соединения (фреоны, четыреххлористый углерод и т. д.); 6) газообразные вспенивающие вещества.

В качестве пенообразователей используют обычно поверхностно-активные вещества: мыла, соли сульфокислот, белки, пектины и др. Производство полимерных теплоизоляционных материалов осуществляется либо при повышенном давлении, либо при обычном давлении.

Горючесть, теплоизоляционные свойства, плотность полученных пено- и поропластов зависят от структуры полимера, а также введенных в него газообразователей и других добавок, в том числе и замедлителей горения.

В принципе пено- и поропласты можно получать из любого термопластичного и термореактивного полимера.

Известны трудносгораемые и трудновоспламеняемые пенополиэтилены, пенополистиролы, пенополивинилхлорид, пенопласты на основе эпоксидной смолы, полиуретанов, мочевиноформальдегидной, меламиноформальдегидной, фенолоформальдегидной смол, кремнийорганических полимеров, полифосфазенов. Ниже приведен состав самозатухающего пенополиэтилена 300 (масс. ч.):

Полиэтилен ВД	100
Декабромдифенилпексид	3—20
Триоксид сурьмы	2—15
Пероксид дикумила	0,1—0,5
Азодикарбонамид	2—5

Примечание. Из-за высокой температуры плавления декабромдифенилпексида ($T_{пл} > 200^\circ\text{C}$) для равномерного совмещения добавок в композицию вводят растворители (углеводороды).

Широкое распространение в строительстве, транспортных средствах получили трудносгораемые и трудновоспламеняемые пенофенопласты, пенопласты на основе мочевино- и меламиноформальдегидных смол, пенополивинилхлорид, пенополистирол ПСБ-С.

Ниже рассмотрены примеры снижения горючести отдельных пенопластов.

Пенополистирол (самозатухающий). Пенополистирол ПСБ-С применяют для изготовления панелей, плиточных покрытий и оболочек, утепления крыш, наружных стен, внутренних стен и перегородок и в других конструкциях в строительстве. Изготавливают этот материал на основе суспензионного полистирола с пониженной горючестью за счет введения в полистирол 4—5% тетрабромксилола. Суспензионный полистирол получают в присутствии изопентана. Пенополистирол получают нагревом гранул суспензионного полистирола до 100°C . При этом полистирол переходит в вязкотекучее состоя-

ние, а изопентан испаряется при 28°C и вспенивает гранулы. При производстве ПСБ-С беспрессовым способом материал дважды подвергают нагреву: до 100°C и затем до 110°C . Горючесть пенополистирола обусловлена не только горючестью самого полистирола, температура воспламенения которого равна 343°C , но горючестью и взрывоопасностью изопентан-воздушной смеси (температура воспламенения 285°C). Поэтому в материал вводят более эффективные замедлители горения, включающие бром и фосфор. При производстве суспензионного полистирола иногда часть тетрабромксилола заменяют фосфорсодержащими замедлителями горения. При введении фосфорсодержащих замедлителей горения, например бромфоса-2, трис(2,3-дибромпропил)фосфата, не изменяется выход и молекулярная масса полистирола [301]. Полученный на его основе пенополистирол обладает хорошими механическими свойствами и повышенной огнестойкостью. Однако при введении более 4% трис(2,3-дибромпропил)фосфата в процессе суспензионной полимеризации стирола снижается молекулярная масса и формоустойчивость полимера, хотя полученный пенополистирол и не горит [302].

Пенополистирол с пониженной горючестью получают с использованием в качестве антипирлирующего состава смесь галогенированных углеводородов и аллиловых эфиров, например 1,1-пентабромхлорциклогексана и тетрааллилоксипропана при соотношении 1:1 или 1:3 [67]. Время самостоятельного горения полученного таким образом пенополистирола составляет 1,1 с.

Невоспламеняющийся пенополистирол можно получить [303] путем введения в материал полифосфата аммония, хлорированного парафина, поверхностно-активного вещества, загустителя, дипентаэритрита и диоксида титана. Материал не воспламеняется, но в пламени уменьшается в объеме и крошится.

Для получения огнестойкого пенополистирола предлагают использовать, например [65, 304], гидробромиды полиэтиленполиаминна совместно с триоксидом сурьмы или хлорированный полиэтилен с триоксидом сурьмы и фосфорсодержащими замедлителями горения, боратом цинка, арсенатом свинца и другими негорючими добавками.

Пенополистирол в некоторых случаях получают прессовым и экструзионным способами при температуре в экструдере 240 °С, при которой возможно разрушение некоторых замедлителей горения. При таком способе получения пенополистирола выгоднее применять высокоплавкие бромсодержащие замедлители горения, обладающие высокими температурами разложения.

Пенополивинилхлорид. Присутствие в полимере хлора (свыше 50%) обуславливает пониженную горючесть пенополивинилхлорида по сравнению с полистиролом. Для повышения огнестойкости в состав пенополивинилхлорида вводят фосфорсодержащие соединения. В качестве газообразователей в этом случае используют азодизобутиронитрил (ЧХЗ-57), разложение которого начинается при температуре 75—85 °С и ускоряется с повышением температуры.

Ниже приведена рецептура пенопласта ПВХ-Э масс. ч.:

ПВХ	100
ЧХЗ-57	10—15
Трикрезилфосфат	25—50
Дибутилфталат	25—50

Примечание. Компоненты перемешивают в течение 6—8 ч, затем выдерживают при 25—30 °С двое суток и прессуют в течение 30—45 мин при 160—170 °С и давлении не ниже 17,64 МПа.

Готовое изделие охлаждают в течение 30 мин в пресс-форме до комнатной температуры.

Аналогично получают пенополивинилхлорид других марок.

Пенополивинилхлорид обычно используют как теплоизоляционный материал в строительстве, судо- и авиастроении, вагоностроении. Пенопласты на основе ПВХ применяют в кабельной промышленности. Для повышения огнестойкости пенопластов при их производстве в композицию вводят антипирлирующий состав, содержащий хлорированный парафин, фосфорсодержащие замедлители горения, например соли полифосфорной кислоты, бораты цинка и свинца [305], а также газообразующие вещества, в данном случае — сульфогидразиды или карбонаты магния или кальция. В композиции иногда вводят пероксид дикумила. Образцы полученного ма-

териала выдерживают, не загораясь, пять циклов поджигания открытым пламенем.

Пенополивинилхлорид выдерживает температуру до 200 °С.

Пенополиуретаны. Среди полимерных теплоизоляционных материалов лучшими являются пенополиуретаны (ППУ). Трудновоспламеняемые и трудногоряемые ППУ получают за счет введения в них при получении антипирирующих составов или замедлителей горения. Широко известны самозатухающие жесткие пенополиуретаны марок ППУ-ЭС, ППУ-3Н, ППУ-304Н. Пенополиуретаны ППУ-3Н и ППУ-304Н применяют для изоляции хранилищ сжиженных газов, трубопроводов, хранилищ с нагретой нефтью и нефтепродуктами, контейнеров и т. д.

В качестве замедлителей горения этих материалов используют триоксид сурьмы, ПВХ, трихлорэтилфосфат, ди(β,β'-хлорэтил)винилфосфонат, фосполиол (олигомер с содержанием ≈ 10% фосфора и 10—15% групп ОН) и другие вещества.

Ниже приведена примерная рецептура самозатухающего пенополиуретана ППУ-3Н, масс. ч.:

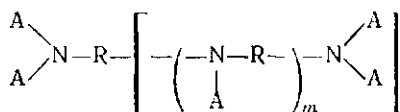
Полиэфир (полиглицеринсебацатадипат)	100,0
Триэтиламин	4,5
Декаэтиленгликолевый эфир диоктилфенола (ОП-10)	0,5
Вода	2,5
Ализариновое масло	4,5
Трихлорэтилфосфат	42,0
Диизоцианат	23

Примечание. Количество необходимого диизоцианата рассчитано при условии, что полиэфир содержит 15,5% ОН-групп, а диизоцианат — 28,5% NCO-групп.

Производят ППУ непрерывным методом, а также методами заливки и напыления. Пенополиуретаны марок ППУ-3Н и ППУ-304Н получают напылением. Температуры подогрева компонентов не превышают 100 °С. Полученный ППУ-3Н имеет плотность 50 кг/м³; коэффициент теплопроводности 0,025 Вт/(м·°С), самозатухает сразу после удаления огня.

При получении ряда жестких ППУ с повышенной огнестойкостью применяют силиконовые поверхностно-активные вещества [247]. При замене три(хлорэтил)фосфата [306] на три(2,3-дибромпропил)фосфат повы-

шается огнестойкость полимера. Аналогичного эффекта достигают при введении в материал наряду с три(хлорэтил)фосфатом полнаминов [307]



или фосфоразотсодержащих замедлителей горения [308].

Негорючий жесткий ППУ, можно получить при использовании в качестве замедлителей горения производных изоциануровой кислоты [12] в сочетании с ди(β,β'-хлорэтил)винилфосфонатом. При получении этого ППУ применяют силиконовые ПАВ и фреон-11. Для снижения количества выделяющегося дыма в ППУ вводят соединения, содержащие связанную воду, например $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Пенополиуретаны, содержащие наряду с галогенсодержащими замедлителями горения указанные наполнители, не горят и не выделяют черного дыма.

Для получения негорючих пенополиуретанов с уменьшенным выделением дыма предлагают вводить в материал карбонаты, бикарбонаты или нитраты аммония.

Среди трудновоспламеняемых эластичных пенополиуретанов известны поропласты ППУ-ЭС и пенопласты повышенной свариваемости. Последний содержит поливинилхлорид, играющий роль замедлителя горения и вещества, улучшающего свариваемость материала, например с ПВХ пленкой и полиолом.

Наряду с ПВХ предложено [309] применять хлорированный парафин, оксиды сурьмы, цинка, а также соединения, содержащие гетероциклы. При введении, например, цинковой соли 2-меркаптобензтиазола стабилизируются свойства материала: после действия тепла материал не меняет окраски. Авторы работы [238] предлагают для получения самозатухающего эластичного пенополиуретана вводить в материал смесь замедлителей горения: трифенилфосфата, гексахлорэтана и гексабромбензола.

Для получения теплостойких прочных поливинилпиролитанов и пенопластов на их основе в качестве вспенивателя применяют фреон-1,1; в антипиррирующий состав вводят органические пероксиды и соли тяжелых металлов.

Поропласты на основе мочевиноформальдегидной смолы. Из поропластов на основе мочевиноформальдегидной смолы широкое применение в строительстве, транспорте, упаковочных средствах нашли трудновоспламеняемые материалы (мипора и поропласт МФП). Оба материала имеют открыто-ячеистую структуру, поэтому могут поглощать большое количество влаги.

Для снижения горючести поропластов, в частности мипоры, применяют однозамещенный фосфат аммония, который разлагается при 240 °С и хорошо совмещается с аминоформальдегидными смолами. Без добавки фосфорнокислого аммония мипора воспламеняется при 297 °С. Температура ее самовоспламенения равна 540 °С. Фосфорнокислый аммоний, правда, не исключает полностью горючесть мипоры. Обычно для производства мипоры применяют мочевиноформальдегидный полимер (100 масс. ч.), пенообразователь (39 масс. ч.) и фосфорнокислый аммоний (6,5 масс. ч.). Для снижения хрупкости полимера в его состав вводят глицерин.

Пенообразующийся раствор готовят из воды (100 масс. ч.), натриевой соли нефтяных сульфокислот (73 масс. ч.; контакт Петрова), резорцина (7 масс. ч.) и фосфорной кислоты (35 масс. ч.).

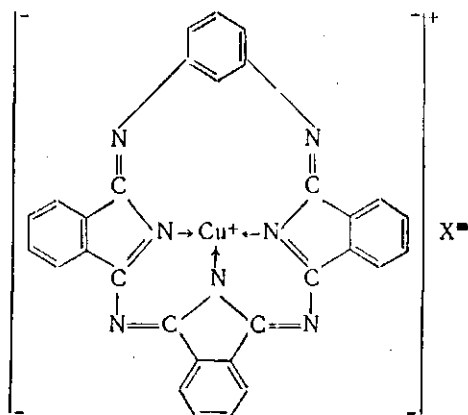
В результате последующего вспенивания, отверждения и сушки получают материал, содержащий около 2,5% фосфора и 24—26% азота. Сушка мипоры проводится при постепенном повышении температуры до 50 °С. При этом происходит уменьшение влажности в 6,0—6,5 раза и полное отверждение полимера. Материал применяют для теплоизоляции хранилищ и сосудов для жидкого кислорода, в пассажирских вагонах, автобусах, судах, для заполнения пустотелых стен промышленных объектов и складов.

Для снижения горючести пенопластов на основе мочевиноформальдегидных смол можно применять модифицированные полимеры.

Пенопласты на основе термостабильных полимеров
Трудновоспламеняемые и трудногоряемые термо-

стойкие пенопласты получают на основе модифицированных фенолоформальдегидных полимеров (ФФС) или ФФС с добавками термостабилизатора, а также на основе кремнийорганических полимеров, полиимидов, полифосфазенов. Широкое применение в народном хозяйстве находят пенофенопласты и пенопласты на основе кремнийорганических полимеров. Предел огнестойкости для фрагментов стен с утеплителем из пенопласта ФРП-1, изготовленного на основе ФФС, составляет 0,58—0,67 ч. Этот материал лучше по сравнению с самозатухающими пенопластами ПСБ-С и ППУ-ЭС. Показатель горючести пенопласта ФРП соответствует 0,5—0,7, т. е. пенопласты относятся к трудновоспламеняемым материалам. Подобные пенопласты производят заливочным методом, предварительно быстро смешивая компоненты, основными из которых являются резольная смола, вспенивающие и отверждающие агенты и легкокипящая жидкость.

Вспенивающий и отверждающий агент представляют собой смесь ортофосфорной кислоты с мочевиной, сульфофенолом или сульфофенилмочевиной. Данные соединения играют роль замедлителей горения. В качестве легконспаряющихся жидкостей применяют обычно тетрахлорид углерода и фреоны, которые являются хорошими ингибиторами горения. Для повышения теплостойкости подобных материалов в них предлагают [311] вводить комплексы типа:



Потери массы при 460 °С полученного пенопласта не превышают 30%. Увеличить механическую прочность и теплостойкость материалов можно, если добавить в них 12% стеклянного волокна [312].

На основе кремнийорганических полимеров получают негорючие с хорошими диэлектрическими свойствами пенопласты. Эти материалы обладают высокой теплостойкостью. Обычно их используют в качестве огнезащитных и теплоизоляционных покрытий [313, 314]. Например, огнезащитные материалы (вспучивающего типа) получают [314] на основе силиконового каучука (37—75%) с добавками оксидов железа (1—10%), фосфата калия (17—52%), трипентаэритрита (2—30%), вспенивателя (меламин; 2—20%). Покрытия на основе этих материалов не горят и не отслаиваются при действии открытого пламени. С ростом пенного слоя температура на обратной стороне материала уменьшается. Обычно композиции для получения пенопласта нагревают до 250 °С, при этом порошки расплавляются и вспениваются.

В трехслойных сотовых панелях, используемых в самолетостроении, применяют пенопласты на основе пенополиимидов, например марки ППИ-1 [315]. В композицию рекомендуют [316] добавлять соединения, которые проявляют свойства замедлителей горения.

Практически не дымящий при разложении в пламени полужесткий пенопласт получают [317] из полифосфазенов, в которых в качестве пенообразователя используют азобисформамид.

Огнестойкие пенопласты со сравнительно высокой теплостойкостью можно получить на основе эпоксидных смол. Например, самозатухающий пенопласт ПЭ-3, содержащий хлор, плотностью 250—300 кг/м³, может длительно работать при изгибающих нагрузках до 35 МПа при температуре до 160 °С [2, с.85]. Пенопласт на основе эпоксидной смолы с пониженной горючестью получают при введении в материал бромсодержащих смол, ди(метакрилоксиэтил)метилфосфоната (ДММФ) и триоксида сурьмы [318]. В состав негорючей нетоксичной композиции для получения пенопласта входят (масс. ч.): эпоксидная смола (100 масс. ч.); вспениватель (1 масс. ч.); каолин (2 масс. ч.), гидратированный порошок алюминия (20 масс. ч.), диаминодифенилметан

(отвердитель, 60 масс. ч.), красный фосфор (6 масс. ч.).

Отверждение и вспенивание аналогичных композиций проводят при температурах до 120—130 °С.

9.4. СМЕСИ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ ГОРЕНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

В электропромышленности в зависимости от назначения применяют терморезистивные материалы и термопласты. В качестве электроизоляционных материалов в основном используют материалы из полиолефинов, поливинилхлорида, фенольных смол [2, с. 93]. Для электроизоляции применяют также материалы на основе фтороенов, полиимидов, поликарбоната (дифлона), полиэтилентерефталата (лавсана), полифениленоксида, кремнийорганических полимеров. Кроме того, полимерные материалы используют для электрических изоляторов, в электрооборудовании, электрических машинах. Например, в качестве огнестойкой электроизоляции керамических конденсаторов применяют [319] композицию, состоящую из парафинового воска, трибромфенилалкилового эфира ($T_{\text{разл}} > 200$ °С), взятого в количестве 80—120% от массы воска и фенольного полимера. Выбор огнестойких пластиков для электроизоляторов подробно рассмотрен в работе [137].

В производстве электроизоляционных материалов ведущее место занимают термопласты. Придание им огнестойкости сопряжено с определенными трудностями. В частности, полиолефины плохо совмещаются с замедлителями горения из-за низкой полярности. К тому же при их разложении выделяется большое количество легковоспламеняющихся газообразных продуктов. Ниже приведены примеры огнестойких материалов на основе некоторых термопластов.

Трудновоспламеняемые материалы на основе полиолефинов. Огнестойкость полиолефинов можно повысить различными способами [320]. Для снижения горючести полиолефины обычно совмещают с хлор-, бром-, фторсодержащими соединениями, соединениями сурьмы. Совмещение проводят при температуре до 220 °С с последующей экструзией и гранулированием материалов. В процессе приготовления полиолефинов в материалы вводят стабилизаторы — ароматические амины,

которые могут играть роль синергистов замедлителей горения.

Полиэтилен относят к легкосгораемым материалам (кислородный индекс равен 0,174, температура воспламенения 306 °С, температура самовоспламенения 417 °С, коксовое число 6,0, показатель горючести 2,1, теплота сгорания 47 МДж/кг). Чтобы получить самозатухающий полиэтилен, применяемый для изоляции электрических проводов и кабелей, в композицию вводят хлорированный парафин и триоксид сурьмы.

Электрическая прочность и диэлектрическая проницаемость для самозатухающего полиэтилена и полиэтилена без добавок практически одинаковы. Правда, тангенс диэлектрических потерь в 2—5 раз больше. Для придания кабелю положительной или нулевой плавучести предложено [321] использовать самозатухающий пенополиэтилен, содержащий на 100 масс. ч. полиэтилена низкого давления 3—20 масс. ч. декабромдифенилового эфира, 2—15 масс. ч. триоксида сурьмы, а также пероксид дикумила как сшивающий агент и порофор (азодикарбамид), соответствующий отечественному ЧХЗ-21. Однако переработка материала, совмещение декабромдифенилоксида с материалом затруднены из-за высокой $T_{пл}$ бромсодержащей добавки. Поэтому в композиции для электроизоляции вводят декахлордифенил с меньшей $T_{пл}$, обладающий лучшей совмещаемостью. При этом в антипирлирующем составе [322] содержится 70% хлорсодержащего агента и 30% оксида сурьмы. Для повышения огнестойкости и стабильности композиции на основе полиолефинов предложено использовать азиды и амиды, соли органических кислот цинка, кобальта или молибдена. Например, был получен [323] полипропилен с кислородным индексом 35,1, содержащий 9% триоксида сурьмы и около 1% стеарата цинка.

Материалы на основе полистирола с пониженной горючестью. Полистирол и сополимеры стирола с другими мономерами являются легковоспламеняемыми веществами (кислородный индекс 0,181, коксовое число 0, теплота сгорания 41,4 МДж/кг, температура воспламенения 343 °С, температура самовоспламенения 486 °С). Для изоляции проводов в основном используют сополимеры полистирола. Электрическая прочность

материалов из полистирола меньше, чем материалов из полнолефинов, остальные показатели приблизительно одинаковы. При действии на материал токов высокой частоты показатели электрических свойств изменяются незначительно, что делает незаменимым полистирол в радио и телеаппаратуре.

Полистирол можно получить блочной полимеризацией и полимеризацией в эмульсии и в суспензии. Более экономичен блочный способ производства полистирола. В этом случае полимеризацию стирола проводят непрерывным способом в аппаратах колонного типа, из которых расплавленный полистирол с температурой 235 °С направляют в экструдер. Совмещение с замедлителями горения можно проводить в смесителях (на вальцах) до экструзии или в гомогенизаторе при окрашивании готовых гранул полистирола и введении в них стабилизаторов. В качестве замедлителей горения для материалов на основе полистирола применяют галогенсодержащие, галогенфосфорсодержащие соединения, арилфосфаты, соединения сурьмы, серы и некоторых металлов. Например, совмещением бис(2, 3, 4, 5, 6-пентахлорбензил)сульфоксида ($T_{пл} = 238$ °С) и триоксида сурьмы с товарным полистиролом на вальцах [324] при дальнейшей переработке был получен самозатухающий материал.

Более эффективными из галогенсодержащих замедлителей горения являются бромсодержащие соединения, такие, как декабромдифенил, гексабромдифенил, бромированные фенолы и бисфенолы, которые обычно применяют с промоторами (оксидами; галогенидами; боратами сурьмы, мышьяка, цинка или олова). Например, огнестойкие сополимеры акрилонитрила, бутадиена и стирола с кислородным индексом 29, получают совмещением сополимеров с 5—25% декабромдифенила и 1—5% триоксида сурьмы [325]. В некоторых случаях триоксид сурьмы замещают другими соединениями, в частности оксидами молибдена и молибдатом аммония [217]. Самозатухающие композиции на основе полистирола получают [326] при введении в материал 2% смеси трикрезилфосфата с тетрабромдиоксидифенилпропаном при соотношении компонентов 8:2—1:9.

Известно, что галоген и фосфор влияют на процессы разложения материала. При наличии в полистироле

бромированных арилфосфатов уменьшается деполимеризация полистирола при его разложении [327]. Так, для придания полистиролу свойства самозатухания в него требуется ввести в 3—4 раза меньше галогенсодержащего соединения, чем в полиолефины, т. е. 10—15% хлора. Поэтому хлорсодержащие соединения можно вводить в материалы вместе с промоторами.

Огнестойкое покрытие для электрических проводов предложено получать [328], вводя в сополимеры стирола на 223 масс. ч. смеси полимеров 90 масс. ч. перхлорпентациклоднена, 30 масс. ч. триоксида сурьмы, 175 масс. ч. сульфата кальция. Аналогичная композиция была предложена в работе [329]. Чтобы уменьшить содержание хлорорганических соединений в материалах, необходимо правильно выбрать синергисты и стабилизаторы. Например, был получен огнестойкий АБС-сополимер [330] с кислородным индексом 25,5. В этом случае в полимер вводили хлорированный парафин, триоксид сурьмы, дисульфид олова и оксид кальция. При наличии в материале пероксидных соединений, комплексных соединений, солей металлов снижается вероятность плавления полистирола, а следовательно, повышается огнестойкость и уменьшается воспламеняемость полученных композиционных материалов.

При введении в композицию дициклогексилдитиофосфината никеля (+2) и кобальта (+2) [331] кислородный индекс полистирола увеличился на 4,2 единицы.

Значительно возрастает кислородный индекс композиций полистирола при использовании антипирлирующего состава, в который входят галогенсодержащие замедлители горения (5—30%) и дополнительно титанат никеля (0,01—20%) [326].

Электроизоляционные материалы на основе ПВХ. В осветительных и силовых кабелях применяют изоляцию на основе ПВХ. Эти электроизоляционные материалы относят к средним диэлектрикам, электрическая прочность их изменяется от 6 до 15 кВ/мм. Материалы не отличаются высокой прочностью и широкими пределами рабочих температур. ПВХ можно отнести к трудновоспламеняемым материалам (кислородный индекс равен 0,49, температура воспламенения 270 °С, а самовоспламенения 580 °С, теплота сгорания 18,4 кДж/кг,

коксовое число 22). Для электроизоляции используют пластифицированные полимеры.

Огнестойкие электроизоляционные пластики на основе ПВХ получают введением в них в качестве пластификаторов и замедлителей горения арилфосфатов. Арилфосфаты менее эффективны как замедлители горения, но лучше совмещаются в ПВХ, чем алкилфосфаты.

Однако согласно [333] в изделиях из ПВХ нецелесообразно применять фосфатные пластификаторы из-за их ограниченной совместимости с полимерами на основе ПВХ и высокой стоимости. Рекомендуется использовать в композициях на основе ПВХ азотсодержащие соединения, бораты металлов, ди(β, β' -хлорэтил)винилфосфонат (винифос).

В электротехнике применяют сополимеры винилхлорида с винилиденхлоридом или винилацетатом и с метилакрилатом (хловинит). Из сополимеров винилхлорида с винилиденхлоридом наибольшее значение приобрели сополимеры, содержащие до 85% винилиденхлорида. В такие полимеры вводят стабилизаторы и дымоподавители (меламин, меламиномолибдаты, комплексные соединения Co^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+}) [334].

Сополимеры винилхлорида и винилацетата (2—6%), содержащие пластификаторы, применяют в качестве электроизоляционного материала. Хловинит — сополимер винилхлорида с 20% метилакрилата — используют для изготовления шланга электроизоляции кабеля. В ряде случаев применяют пенопластовую электроизоляцию. Например, для высоковольтных кабелей предложена [305] композиция, содержащая сополимер винилхлорида, этилена и винилацетата, хлорированные парафины, соли полифосфорной кислоты, бораты цинка и свинца, газообразующий агент и сшивающий агент. Эти образцы выдерживают пять циклов действия открытым пламенем.

В качестве электроизоляционных материалов применяют различные фторолонны. В эти материалы обычно не вводят замедлители горения или антипирлирующие составы.

Материалы на основе полиэтилентерефталата. Полиэтилентерефталатные пленки используют как изоляционный материал в трансформаторах, дросселях на-

сыщения, как обмоточный материал в электрических машинах и аппаратах, в качестве изоляции проводов, кабелей, диэлектрика в конденсаторах и для других целей. Полиэтилентерефталатные пленки обладают как высокими механическими, так и хорошими диэлектрическими свойствами.

Электрическая прочность этих материалов достигает 140—180 МВ/м. Изготавливают обычно пленки методом экструзии из расплава смолы. Расплав полиэтилентерефталата с начальной температурой около 280 °С поступает в экструдер. Для снижения горючести в материал вводят замедлители горения. Вследствие высокой температуры переработки материала замедлители горения применяют совместно с синергистами, имеющими высокую температуру плавления. В частности, для получения композиции на основе полиэтилентерефталата или близких по структуре полиэфиров (полибутилентерефталата, политетраметилентерефталата) применяют гексабромбензол или другие бром- и хлорсодержащие соединения, соединения фосфора, сурьмы, оксиды или соединения металлов IV группы.

В некоторые антипирюющие составы вводят окислители. Например, антипирюющий состав, применяемый для снижения горючести полибутилентерефталата, содержит наряду с гексабромбензолом, оловоорганическими соединениями, фосфатами, хлорированным парафином или другими галогенсодержащими добавками двуххромовокислый калий ($K_2Cr_2O_7$) [57].

Материалы на основе поликарбоната. Поликарбонат (дифлон) находит применение для изготовления деталей электро- и радиоприборов, пленки из дифлона получают методом экструзии и применяют в электромашиностроении.

Поликарбонат относят к трудновоспламеняемым полимерам (кислородный индекс 0,26—0,28, температура разложения более 320 °С, температура плавления 220—230 °С).

Поликарбонат выпускают стабилизированным и нестабилизированным. В качестве стабилизаторов применяют ароматические фосфиты.

Для снижения горючести поликарбоната используют антипирюющие составы, в которые входят галогенсодержащие соединения в сочетании с триоксидом

сурьмы или галогенидами сурьмы, мышьяка, висмута, серосодержащие соединения вместе с синергистами.

Примеры композиций поликарбоната, содержащие бром и сурьму, приведены в табл. 2.1. Судя по к. и., применяемые антипиренирующие составы эффективны. Вместе с тем в патентной литературе появилось много данных о снижении горючести и повышении термостабильности поликарбоната за счет введения в материал серосодержащих соединений (табл. 9.2).

Таблица 9.2. Влияние некоторых замедлителей горения [332, 333] на свойства поликарбоната

Замедлители горения	Содержание замедлителя горения, %	Время самостоятельного горения, с		Каплепадение при горении
		с замедлителем горения	без замедлителя горения	
Na_2SO_3 или CaSO_3 , или соли сульфокислоты	10	2,8	31,6	Не образуются капли
2,5-Дихлорфторфен-3-сульфонат натрия	0,1	8,6	24	$T_{пл} > T_{пл} ПК$
Галогенированные и сульфированные дифенолы	0,1—10	Кислородный индекс 28,5	Кислородный индекс меньше 26	$T_{пл} > T_{пл} ПК$

Во всех случаях добавки серосодержащих соединений в материал приводят к повышению температуры плавления материала и снижению вероятности образования капель.

9.5. ПРИМЕНЕНИЕ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ ГОРЕНИЯ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ГОРЮЧЕСТИ ВОЛОКОН, ТКАНЕЙ И ПЛЕНОК ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ

Волокна и ткани применяют в различных отраслях промышленности и быту. Синтетические ткани успешно конкурируют с тканями на основе вискозы, шерсти, шелка. Находят применение в отдельных отраслях народного хозяйства ткани из неорганических волокон.

В частности, борные и углеродные волокна применяют в качестве армирующих материалов. Огнестойкие асбестовые и стеклянные волокна используют как армирующий материал, а также в производстве специальных тканей. Однако асбестовые ткани имеют большую массу, быстро истираются и плохо очищаются, а стеклянные ткани неустойчивы к стирке, обладают высокой теплопроводностью. Эти причины вынуждают исследователей искать средства для снижения горючести и улучшения свойств синтетических тканей и тканей из искусственных и природных волокон. Способы снижения горючести ткани из синтетических волокон отличаются от способов снижения горючести ткани из природных (на основе хлопка и льна) волокон.

Синтетические волокна и ткани. Широкое применение в синтетических тканях нашли полиэфирные и полиамидные волокна. Известны волокна на основе полиимидов, поливинилхлорида, фенольных и акриловых смол, поливинилового спирта.

Для снижения горючести этих волокон применяют замедлители горения, используемые при снижении горючести соответствующих полимеров. Например, огнестойкие полиэтилентерефталевые волокна имеют структуру ядро — оболочка, ядро содержит до 40% гексабромбензола или бромированного дифенилоксида [334]. Такие волокна сохраняют огнестойкость при производстве и эксплуатации. Ткани из полиэтилентерефталата (лавсана), отличающиеся высокой огнестойкостью, получают обработкой хлорсодержащими эфирами (50—95%) алкилфосфоновых кислот. В работе [335] предложены поливинилспиртовые волокна с пониженной горючестью, которые содержат до 15% нерастворимых в воде амидов полифосфорной кислоты.

Большой объем в производстве синтетических волокон и тканей занимают полиамидные волокна (шерсть, белки, полимеры аминокислот и другие полимеры, которые содержат амидные группы CONH_2 или CONH). Из синтетических полиамидных волокон производят в большом объеме волокна на основе полиамида 6 (капрон) и полиамида 6,6 (анид). Волокно анид получают формованием из расплава или прядильного раствора полигексаметилендиамида. Полимер относят к сгораемым, трудновоспламеняемым ма-

температура воспламенения 425 °С, удельная теплота сгорания 31 МДж/кг, кислородный индекс 0,239).

Для повышения огнестойкости волокон в них вводят замедлители горения. Обычно это галоген-, фосфор-, фосфоргалоген- или фосфоразотсодержащие соединения в сочетании с оксидами или солями металлов, усиливающих действие основных замедлителей горения. Замедлители, имеющие температуру разложения выше температуры плавления и формования волокон, вводят в расплав полимеров в экструзионное или змеевиковое устройство. В ряде случаев добавки вводят в прядильный раствор. Однако способ формования волокон из прядильного раствора менее экономичен и связан с технологическими трудностями. В ряде случаев замедлители горения наносят на волокно совместно с поверхностно-активными веществами. Этот метод поверхностной защиты волокна удобен, но при последующих обработках волокна или ткани замедлители горения могут вымываться. Следует отметить значительное повышение кислородного индекса ткани из ароматического полиамида при обработке ее ортофосфорной кислотой. При содержании 5% фосфора кислородный индекс достигает 61; кислородный индекс необработанного волокна 24 [336].

Волокно (типа капрон) с кислородным индексом 23 при введении в него (по объему) 13% 1,2-бис(2,4,6-трибромфенокс)этана и 3% триоксида сурьмы становится менее горючим (кислородный индекс увеличивается до 27,5) [337]. Волокно при этом содержит 4,5% брома и 2,5% сурьмы, т. е. соотношения и содержание замедлителей горения явно не оптимальные (см. гл. 7). При увеличении содержания брома в композиции до 12,8% за счет введения 15% декабромдифенилоксида (при соотношении Br/Sb, равном 6, и при использовании в композиции 3,8% триоксида железа) огнестойкость волокна возрастает более чем в 3 раза. Близкий результат был получен при формовании волокон, содержащих до 4% фосфора (огнестойкость волокна увеличилась в 2,1 раза) [338].

Таким образом, огнестойкие синтетические волокна и ткани можно получать путем введения замедлителей горения: при получении полимера, в процессе формиро-

вания волокна или при обработке волокна и прядении, а также при отделке тканей.

Из полиамидов можно изготавливать пленки. Замедлители горения (бромсодержащие соединения) с высокой температурой плавления вводят в расплав полимера. Пленки применяют в качестве прокладочного, герметизирующего материала.

Ткани на основе синтетических и природных волокон. Различие в эффективности замедлителей горения, применяемых для тканей из синтетических волокон и для тканей из смешанных (синтетических и природных) волокон, отмечено в некоторых работах. Для тканей из хлопка и полиэфирных волокон более эффективными являются ароматические бромсодержащие соединения с огнестойкими связующими или фосфониевые соединения с бромсодержащими латексами, а также фосфиноксиды. Например, в работе [339] авторы указывают на более эффективную обработку полиэфирных тканей трис(2,3-дибромпропил)фосфатом по сравнению с 1,2-дибром-3-хлорпропаном, который является к тому же канцерогеном. В этих случаях замедлители горения можно вводить как на стадии формирования волокна, так и на стадиях последующей его обработки или обработки самой ткани. В работе [340] предлагалось текстильные изделия из целлюлозных и синтетических волокон с целью придания им огнестойкости подвергать последовательной пропитке гликолевым раствором брата цинка, затем мочевиноформальдегидной смолой, совмещенной с триоксидом сурьмы, и далее смесью трикрезилфосфата, хлорированного парафина и поливинилхлорида. В результате получается трехслойное покрытие. Аналогичную обработку (пропитку тканей) проводят для придания им огнестойкости и водостойкости. Например, на ткань с двух сторон наносят расплав композиции, содержащей хлорированный парафин, сополимер этилена и винилацетата, триоксид сурьмы, а также карбонат кальция, оксид цинка, каолин; в этой композиции соотношение $Cl/Sb=2$. Полученная ткань устойчива к УФ-лучам [342].

Широко применяют ткани из хлопка или вискозы с огнестойкими полиэфирными или полиамидными волокнами, обработанные составами, содержащими замедлители горения. Например, смесь волокон на основе бром-

содержащего полиэфирного и целлюлозного волокон обрабатывали раствором тетракис(оксиметил)фосфоний хлорида [343]. В ряде случаев смеси огнезащищенных целлюлозных волокон, содержащих полифосфазены, и бромсодержащих полиэфирных волокон (9,5% Br) обрабатывали трис(2,3-дибромпропил)фосфатом. В результате получали самозатухающие волокна (время самозатухания 1—2 с) [344]. Широкое применение при огнезащитной обработке тканей из хлопка и полиэфирных волокон нашли продукты конденсации, полученные из аммиака, мочевины, гуанидина или производных меламина и соединений фосфора (полифосфорной кислоты, амидов, эфиров кислот фосфора, фосфониевых соединений). Из смесей часто применяют тетракис(оксиметил)фосфоний хлорид или оксид три(оксиметил)фосфония в сочетании с мочевиной или аммиаком.

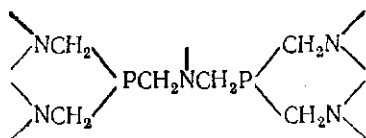
При дополнительном введении в смесь указанных выше замедлителей горения, например поливинилбромиды, увеличивается кислородный индекс. Эффективность действия той или иной смеси замедлителей горения, используемой для обработки ткани или смеси волокон, зависит от соотношения компонентов смеси, определяемого нередко соотношением элементов смеси (например, N/P). Эффективность действия смеси замедлителей горения, содержащих азот и фосфор [346], оценивали при изменении содержания в материале фосфорорганического соединения и соотношения N/P по изменению кислородного индекса или длине обуглившейся части. Было установлено, что наиболее эффективными из трех типов фосфорорганических соединений (фосфорамиды, фосфонаты, фосфиноксиды) в антипирнрующем составе оказались соединения, содержащие фосфиноксидные группировки; при введении этих соединений в состав ткани соотношение N/P=2. Для придания огнестойкости тканям предложено соединение, содержащее фосфорамидные и фосфонатные группировки типа $RP(O)NHCH_2P(O)(OAr)_2$ [347] или соединения, представляющие продукты взаимодействия хлорсодержащих фосфазенов с аммиаком [348].

Искусственные и природные волокна и ткани. Основными из производимых искусственных волокон являются гидратцеллюлозные (вискозные) волокна. Из природных волокон известны хлопок, лен, шерсть, шелк.

Температура разложения на воздухе хлопковых и льняных волокон изменяется от 150 до 160 °С. Удельные теплоты сгорания соответствуют 14,6—17,0 МДж/кг. Температура воспламенения хлопка равна 210 °С, у вискозных тканей она ниже. Поскольку структура вискозного волокна значительно менее упорядочена по сравнению с хлопковыми волокнами, их легче модифицировать при формировании волокна или проводить обработку волокна при его переработке в ткань. В качестве замедлителей горения применяют три(дибромпропил)-фосфат, амиды кислот фосфора, фосфазеновые соединения типа алкоксифосфазена, галогенированные тиофосфаты, ароматические бромированные углеводороды. Например, вискозное волокно с повышенной огнестойкостью получают введением в него 10—30% трис[2,3-дибром-1-(бутил)тион]фосфата [349].

Для получения волокна с кислородным индексом 25,7 предложено [350] в прядильный раствор вводить фосфонитрильные олигомерные соединения (содержание фосфора в волокне 2,34%).

Природные волокна обладают более упорядоченной структурой. При обработке волокна или ткани тетракис(оксиметил)фосфоний хлоридом и аммиаком считают [351, с. 310], что на волокнах образуются полимеры типа

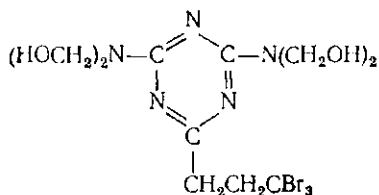


Вместе с тем происходит сшивание целлюлозы. В некоторых случаях для огнезащитной отделки хлопковых волокон в смесь тетракис(оксиметил)фосфоний хлорида и аммиака вводят хлораль, а не формальдегид [352].

Обработка хлопчатобумажных тканей амидами кислот фосфора приводит к повышению их огнестойкости и устойчивости к стиркам.

При использовании эффективного триамида фосфора совместно с предконденсатами меламиноформальдегидных смол для отделки тканей наблюдается снижение их горючести: ткань воспламеняется с трудом даже после 10 стирок [353]. Зачастую ткани для придания им

огнестойкости обрабатывают производными аминокислот или фосфиновых кислот или смесями, содержащими гуанидин, кислые фосфиты, фосфаты. Успешно используют антипирлирующие составы, включающие циклические фосфазены или триазиновые кольца. Например, эффективным замедлителем горения хлопчатобумажных тканей может быть триазин [354]:



Это соединение является сшивающим агентом.

Снижению горючести волокон и тканей, химии и технологии получения трудновоспламеняемых или трудносгораемых волокон может быть посвящена отдельная книга, поскольку в этой области получены более существенные результаты, проведены многочисленные исследования по выяснению влияния замедлителей горения на свойства этих материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бушев В. П. Огнестойкость зданий. М., Стройиздат, 1970. 258 с.
2. Кодолов В. И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов. М., Химия, 1976. 158 с.
3. Анохин А. Г. Пожарная опасность пластмасс в строительстве. М., Стройиздат, 1969. 110 с.
4. Марголин А. Д., Крупкин В. Г. — ДАН СССР, 1976, т. 228, № 6, с. 1395—1398.
5. ASTM Standardization News, Am. Soc. Test. a. Mater., 1977, v. 5, № 9, p. 11—13.
6. ГОСТ 17088—71. Пластмассы. Методы определения горючести.
7. Vaccari J. — Mater. Eng., 1977, v. 85, № 6, p. 31—40.
8. Заявка 2546781, 1977 г. (ФРГ).
9. Заявка 2554008, 1977 г. (ФРГ).
10. Пат. 49—13043, 1977 г. (Япония).
11. Пат. 52—8879, 1977 г. (Япония).
12. Пат. 52—2939, 1977 г. (Япония).
13. Liepins R. e. a. — J. Appl. Polymer Sci., 1977, v. 21, № 9, p. 2529—2550.
14. Hognat J. — J. Fire a. Flammabil., 1977, v. 8, № 4, p. 506.
15. Вилкова С. А. и др. — Пласт. массы, 1978, № 5, с. 23—25.
16. Пластические массы. Справочник. М., Химия, 1968. 442 с.
17. Пожарная опасность веществ и материалов, применяемых в химической промышленности. Справочник. М., Химия, 1970. 336 с.
18. Lyons D. W. e. a. — Text. Chem. a. Color., 1977, v. 9, № 5, p. 21—24.
19. Sapers T. — Knitt. Times, 1977, v. 46, № 38, p. 18—20; РЖХим, 1978, 9Т878.
20. Пат. 4008345, 1977 г. (США).
21. Сибирикова Р. Д., Захарова Т. Д. — Изв. вузов. Технология текстильной промышленности, 1977, № 5, с. 77—79.
22. Пат. 4026711, 1977 г. (США).
23. Пат. 4017257, 1977 г. (США).
24. Пат. 589750, 1977 г. (Швейцария).
25. Gotschy F. — Textilveredlung, 1977, Bd. 12, № 8, S. 358—360.
26. Пат. 592191, 1977 г. (Швейцария).
27. Пат. 4024308, 1977 г. (США).
28. Voshida Y., Kobayashi T. — Dyeing a. Finish., 1977, v. 29, № 1, p. 20—23; РЖХим, 1978, 8Т844.
29. Martin R. J., Miller B. — Text. Chem. a. Color., 1977, v. 9, № 12, p. 20—24.
30. Trecoe A. J. — Text. Chem. a. Color., 1977, v. 9, № 10, p. 17.
31. Day M. e. a. — Canad. Text. J., 1977, v. 94, № 9, p. 23—24, 25, 28—30.
32. Пат. 762634, 1976 г. (Бельгия).
33. Пат. 612873, 1977 г. (США).
34. J. Japan Res. Assoc. Text. End. Uses, 1977, v. 18, № 10, p. 480—483; РЖХим, 1978, 9Т920П.
35. Hobart S. R. e. a. — Text. Res. J., 1977, v. 47, № 6, p. 394—397.

36. Aldo A. — Tecnopolim. e resine, 1977, № 2, p. 826—830.
37. Ball G. L., Boettner E. A. — Polymer Preprints, 1973, v. 14, № 2, p. 986—989.
38. Reinf. Plast., 1976, v. 20, № 4, p. 99.
39. Oc S. — J. Soc. Fiber a. Technol. Japan, 1977, v. 33, № 11, p. 9—16; РЖХим, 1978, 12Т747.
40. Herpol C. — Fire a. Mater., 1976, v. 1, p. 29—35.
41. Garn P., Denson C. L. — Text. Res. J., 1977, v. 47, № 8, p. 353—542.
42. Moss E. K., Skinner D. I. — J. Cell. Plast., 1977, v. 13, № 4, p. 276—282.
43. White D. M., Quinn C. B. — J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1977, v. 15, № 1, p. 2595—2602.
44. Laur T. L., Gjuj L. B. — Rubb. Age, 1970, v. 102, № 12, p. 63—65.
45. Van Krevelan D. W. — Advances in Chemistry of the Thermally Stable Polymers. Warszawa, 1977, p. 119—139.
46. Шляпников Ю. А. — Пласт. массы, 1978, № 2, с. 19—21.
47. Ноке С. Е. — SPE Journal, 1973, v. 29, № 5, p. 36—40.
48. Заявка 52—57245, 1977 г. (Япония).
49. Пат. 1487423, 1975 г. (Англия).
50. Пат. 4016138, 1977 г. (США).
51. Пат. 4035335, 1977 г. (США).
52. Пат. 4049623, 1977 г. (США).
53. Пат. 4038248, 1977 г. (США).
54. Пат. 4033932, 1977 г. (США).
55. Пат. 4049626, 1977 г. (США).
56. Пат. 4017455, 1977 г. (США).
57. Пат. 52—4304, 1977 г. (Япония).
58. Заявка 51—137737, 1976 г. (Япония).
59. Пат. 122184, 1976 г. (ГДР).
60. Пат. 4026963, 1977 г. (США).
61. Пат. 52—32381, 1977 г. (Япония).
62. Пат. 4046719, 1977 г. (США).
63. Заявка 51—44154, 1976 г. (Япония).
64. Пат. 1794182, 1976 г. (ФРГ).
65. Пат. 1927598, 1977 г. (ФРГ).
66. Пат. 60364, 1976 г. (СРР).
67. Пат. 4028285, 1977 г. (США).
68. Пат. 4033931, 1977 г. (США).
69. Плоткин Л. Г. — В кн.: Энциклопедия полимеров. М., Советская энциклопедия, 1972. Т. 1, с. 190.
70. Hilado C. J. Flammability Handbook for Plastics. Stamford Conn, 1969. 164 p.
71. Корнев К. А. и др. — Пласт. массы, 1971, № 1, с. 22.
72. Vogel H. Flammfestmachen von Kunststoffen. Heidelberg, 1966. 186 S.
73. А. с. 431180 (СССР).
74. Заявка 2538282, 1977 г. (ФРГ).
75. Пат. 4035571, 1977 г. (США).
76. Гейгер Е. Л. Фосфорорганические мономеры и полимеры. М., Изд-во АН СССР, 1960. 288 с.
77. Заявка 51—136794, 1976 г. (Япония).
78. Заявка 52—92280, 1977 г. (Япония).

79. Пат. 77638, 1975 г. (ПНР).
80. Пат. 84040, 1976 г. (ПНР).
81. Lyons J. W. The Chemistry and Uses of Fire Retardants. N. Y., 1970. 455 p.
82. Пат. 4034136, 1977 г. (США).
83. Пат. 52—12759, 1977 г. (Япония).
84. Пат. 4049617, 1977 г. (США).
85. Николаев А. Ф. Технология пластических масс. Л., Химия, 1977. 367 с.
86. Brauman S. K. — J. Fire a. Flammabil., 1977, v. 8, p. 210—224.
87. Монахов В. Т. Методы исследования пожарной опасности веществ. М., Химия, 1972. 414 с.
88. Демидов П. Г., Саушев В. С. Горение и свойства горючих веществ. М., ВИПТШ МВД СССР, 1975. 279 с.
89. Nagai H. — Plast. Mater., 1977, v. 18, № 8, p. 21—25.
90. Татевосян Е. Л., Дерюгина Л. Д. — Пласт. массы, 1978, № 2, с. 50—52.
91. Андрианов Р. А. и др. Огнестойкость полимерных строительных материалов. М., МПСМ СССР, 1973. 59 с.
92. Laskiewicz B. e. a. Prepr. 4 Conf. «Nonflammabil. Polym. Mater.», Bratislava, 1976, p. 50—55.
93. Dutkiewicz J. e. a. — Fire Res., 1977, v. 1, № 2, p. 67—70.
94. DiPietro J., Stepaiczka H. — SPE Journal, 1971, v. 27, № 2, p. 23—31.
95. Delfosse L. e. a. Prepr. 4 Conf. «Nonflammabil. Polym. Mater.», Bratislava, 1976, p. 22.
96. Morimoto J. — J. Nat. Techn. Rept., 1977, v. 23, № 1, p. 168—173.
97. Darby J. R. e. a. — SPE Journal, 1971, v. 27, № 2, p. 32—36.
98. Kełbiński Ia. e. a. — Polimery, 1974, v. 19, № 9, p. 434.
99. Redfern J. P., Trsharne B. L. Prepr. 4 Conf. «Nonflammabil. Polym. Mater.», Bratislava, 1976, p. 135—137.
100. Куреевкова Л. Н. — Производство шин, РТИ и АТИ, 1978, № 1, с. 28—30.
101. Коршак В. В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М., Наука, 1970. 417 с.
102. Асеева Р. М. — В кн.: Энциклопедия полимеров. М., Советская энциклопедия, 1972. Т. 1, с. 1061.
103. Pohl D., Wörner T. — Electrotechn. Z., 1967, Bd. 19, № 19, S. 558.
104. Hastie J. W. — J. Res. Nat. Bur. Stand., 1973, Ser. A, v. 77, № 6, p. 733—754.
105. Creitz E. C. — J. Res. Nat. Bur. Stand., 1970, Ser. A, v. 74, № 4, p. 521—530.
106. Funt J. M., Magill J. H. — J. Appl. Polymer Sci., 1974, v. 18, № 4, p. 1243—1245.
107. Dressnaudt G. e. a. — Kunststoffe, 1977, Bd. 67, № 12, S. 769—774.
108. Bostic I. E. e. a. — J. Appl. Polymer Sci., 1973, v. 17, № 2, p. 471—482.
109. Уэндландт У. Термические методы анализа. М., Мир, 1978. 526 с.

110. *Einhorn I. N.* — *J. Macromol. Sci.*, 1971, pt. D, v. 1, № 2, p. 113—184.
111. *Green R. J. S. e. a.* — *Fire a. Mater.*, 1976, v. 1, № 1, p. 36—41.
112. *Florschütz P.* — *Plaste u. Kautschuk*, 1977, Bd. 24, № 9, S. 613—616.
113. *Bingham M. A., Hill B. J.* — *J. Thermal Analysis*, 1976, v. 9, № 1, p. 71—81.
114. *Bingham M. A., Hill B. J.* — *J. Thermal Analysis*, 1975, v. 7, № 2, p. 347—358.
115. *Stuetz D. E. e. a.* — *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 1975, v. 13, № 3, p. 585—621.
116. *Marinev V., Mitev D.* — *J. Thermal Analysis*, 1975, v. 7, № 1, p. 95—110.
117. *Конкин А. А.* Углеродные и другие жаростойкие волокистые материалы. М., Химия, 1974. 357 с.
118. *Košik M. e. a.* — *Fire a. Mater.*, 1976, v. 1, № 1, p. 19—23.
119. *Sumi K., Tsuchiya T.* *Fire Retard. Proc. Intern. Symp. Flammabil. a. Fire Retard.*, Toronto, 1976; Westport, 1977, p. 241—248.
120. *Truett W. L.* — *Am. Lab.*, 1977, v. 9, № 6, p. 33—34, 36—38.
121. *Щеглов П. П. и др.* — *Изв. вузов. Химия и химическая технология*, 1974, т. 17, № 6, с. 890—894.
122. *Ткач А.* Prepr. 4 Conf. «Nonflammabil. Polym. Mater». Bratislava, 1976, p. 6—17.
123. *Егоров В. Н. и др.* — *ДАН СССР*, 1974, т. 215, № 2, с. 370—372.
124. *Петрова Л. Д. и др.* — *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1976, № 4, с. 905—907.
125. *Глазкова А. П. и др.* — *Физика горения взрыва*, 1975, т. 11, № 3, с. 384—389.
126. *Aseeva R. M. e. a.* Prepr. 4 Conf. «Nonflammabil. Polym. Mater». Bratislava, 1976, p. 3—5.
127. *Kodolov V. I., Spasskii S. S.* Prepr. Intern. Symp., Helsinki, 1972, v. 5, p. 61—66.
128. *Хакимова Д. К., Антонов А. Н.* — *Высокомолекулярные соединения*, 1975, сер. Б, т. 17, № 10, с. 731—734.
129. *Федоров В. Б. и др.* — *ДАН СССР*, 1974, т. 219, № 3, с. 596—599.
130. *Литвинов И. А., Кругин В. А.* — *Высокомолекулярные соединения*, 1973, сер. А, т. 15, № 7, с. 1615—1620.
131. *Кодолов В. Н. и др.* — *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1977, № 1, с. 165—167.
132. *Кодолов В. Н. и др.* — *Высокомолекулярные соединения*, 1977, сер. Б, т. 19, № 4, с. 283—285.
133. *Kodolov V. I. e. a.* Prepr. 4 Conf. «Nonflammabil. Polym. Mater». Bratislava, 1976, p. 77—79.
134. *Повстугар В. Н. и др.* — *Ж. струк. хим.*, 1977, т. 18, № 4, с. 701—707.
135. *Kodolov V. I. e. a.* Prepr. 5 Conf. «Nonflammabil. Polym. Mater». Bratislava, 1978, p. 198—205.
136. *Fujii H.* — *Japan Plast. Age*, 1974, v. 12, № 2, p. 15—26.
137. *Hudge R. G.* — *Mod. Plast. Intern.*, 1977, v. 7, № 11, p. 50—53.

138. *Krasny J. F., Peacock R. D.* — Text. Chem. a. Color., 1977, v. 9, № 4, p. 32—33.
139. *Briber A. A.* — Paint Varnish. Prod., 1971, v. 61, № 9, p. 25—28.
140. *Hildebrand Ch., Florschütz P.* — Plaste u. Kautschuk, 1971, Bd. 18, № 2, S. 122—124.
141. *Johnson J. R.* — J. Appl. Polymer Sci., 1974, v. 18, № 2, p. 491—504.
142. *One H., Matsuura K.* — Ниппон кагаку кайси, J. Chem. Soc. Japan Chem. a. Ind. Chem., 1975, № 10, p. 1813—1818.
143. *Silvergleit M. e. a.* — Polymer Eng. a. Sci., 1978, v. 18, № 2, p. 97—106.
144. *Баренблатт Г. И.* — В кн.: Горение и взрыв. М., Наука, 1972, с. 15—23.
145. Пат. 52—14732, 1977 г. (Япония).
146. *Feilchenfeld H. e. a.* — Israel J. Chem., 1969, v. 7, p. 108.
147. *Фойгт И.* Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. М., Химия, 1972. 544 с.
148. *Гордон Г. Я.* Стабилизация синтетических полимеров. М., Госхимиздат, 1963. 299 с.
149. *Васютинский Н. А.* — Химия тверд. топл., 1976, № 5, с. 175—180.
150. *Мадорский С.* Термическое разложение органических полимеров. М., Мир, 1967. 328 с.
151. *O'Mara M. M.* — Polymer Preprints, 1973, v. 14, № 2, p. 1028—1031.
152. *Leuchs O.* — Kunststoffe, 1971, Bd. 61, № 1, S. 40—45.
153. *Knight G. J., Wright W. W.* — Brit. Polymer J., 1973, v. 5, № 5, p. 395—411.
154. *Paciorek K. I., Kratzer R. H.* — J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1973, v. 11, № 7, p. 1465—1473.
155. *Виноградов В. Н. и др.* — Изв. вузов. Химия и химическая технология, 1975, т. 18, № 10, с. 1643.
156. *Ota E., Otani S.* — Chem. Letters, 1975, № 3, p. 241—242.
157. Каталитические свойства веществ. Справочник. Киев, Наукова думка, 1968. 1463 с.
158. *Morrison M. E., Scheller K.* — Combustion a. Flame, 1972, v. 18, № 1, p. 3.
159. *Siegmann A. e. a.* — Polymer, 1974, v. 15, № 8, p. 449—452.
160. *Wagner E. R., Joesten B. L.* — J. Appl. Polymer Sci., 1976, v. 20, № 8, p. 2143—2155.
161. *Kawawata S., Takahata N.* — Japan Plast. Age, 1975, v. 13, p. 43—47.
162. *Гуричева З. Г. и др.* Санитарно-химический анализ пластмасс. Л., Химия, 1977. 270 с.
163. *Benbow A. W., Cullis C. F.* — Europ. Polymer J., 1975, v. 11, p. 723—727.
164. *Michal J.* Prepr. 4 Conf. «Nonflammabil. Polym. Mater.», Bratislava, 1976, p. 129—130.
165. *Левин П. И., Булгакова Т. А.* — Высокомолекул. соед., 1964, т. 6, с. 700.
166. *Иванов Б. Е. и др.* — В кн.: Проблемы органической и физической химии. Казань, 1971, с. 182—198.

167. *Кодолов В. И. и др.* — В кн.: Рентгеноэлектронная спектроскопия металлов, сплавов и химических соединений. Тезисы докл., Ижевск, 1979, с. 238.
168. *Lindberg V. J., Hedman J.* — *Chem. Scripta*, 1975, v. 5, p. 155.
169. *Кодолов В. И. и др.* — В кн.: Структура и свойства органических соединений в конденсированных фазах. Свердловск, 1975, с. 76—90.
170. *Спасский С. С. и др.* — *Пласт. массы*, 1961, № 3, с. 13.
171. *Кодолов В. И., Спасский С. С.* — В кн.: Элементоорганические соединения. Свердловск, 1966, с. 75—83.
172. *Кодолов В. И. и др.* — *Высокомолекул. соед.*, 1968, сер. А, т. 10, с. 2541.
173. *Кодолов В. И. и др.* — В кн.: Элементоорганические полифункциональные соединения. Свердловск, 1971, с. 15—18.
174. *Кодолов В. И., Спасский С. С.* — В кн.: Элементоорганические полифункциональные соединения. Свердловск, 1971, с. 19—22.
175. *Kellman R., Marvel C. S.* — *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 1975, v. 13, № 9, p. 2125—2131.
176. *Кодолов В. И. и др.* — *ЖФХ*, 1979, т. 53, № 4, с. 944—947.
177. *Кодолов В. И. и др.* — *ЖФХ*, 1978, т. 52, № 1, с. 340—341.
178. Пат. 1524502, 1968 г. (Франция).
179. Пат. 179324, 1970 г. (Англия).
180. *Ingham P. E.* — *J. Appl. Polymer Sci.*, 1971, v. 15, № 12, p. 3025—3041.
181. *Миронова И. М. и др.* — *Хим. пром.*, 1975, № 3, с. 207—209.
182. *Зайцев А. М.* — *ЖПХ*, 1976, т. 49, № 10, с. 2277—2280.
183. Пат. 4032507, 1977 г. (США).
184. *Соколова Т. С. и др.* — *Хим. волокна*, 1977, № 5, с. 62—63.
185. Заявка 2547498, 1977 г. (ФРГ).
186. Заявка 2314216, 1977 г. (Франция).
187. Пат. 51—37177, 1976 г. (Япония).
188. Заявка 2289563, 1976 г. (Франция).
189. *Коварская Б. М. и др.* Термическая стабильность гетероцепных полимеров. М., Химия, 1977. 263 с.
190. *Пурдела Д., Вьлчану Р.* Химия органических соединений фосфора. М., Химия, 1972. 752 с.
191. *Voorhees K. J. e. a.* — *J. Polymer Sci., Polymer Letters Ed.*, 1975, v. 13, № 5, p. 293—297.
192. *Сондерс Б.* Химия и токсикология органических соединений фосфора и фтора. М., Издатинлит, 1961. 424 с.
193. Пат. 52—16131, 1977 г. (Япония).
194. Заявка 52—52951, 1977 г. (Япония).
195. Пат. 4041144, 1977 г. (США).
196. Пат. 4041008, 1977 г. (США).
197. Пат. 4032506, 1977 г. (США).
198. Заявка 2552511, 1977 г. (ФРГ).
199. Пат. 4022750, 1977 г. (США).
200. Пат. 3922442, 1975 г. (США).
201. Заявка 52—78947, 1977 г. (Япония).
202. Заявка 52—73947, 1977 г. (Япония).
203. Пат. 4059560, 1977 г. (США).
204. Пат. 4017457, 1977 г. (США).
205. Пат. 4043958, 1977 г. (США).
206. Пат. 52—39622, 1977 г. (Япония).

207. Заявка 52—121058, 1977 г. (Япония).
208. Пат. 47—29774, 1969 г. (Япония).
209. Пат. 1316923, 1971 г. (Англия).
210. Заявка 2603509, 1977 г. (ФРГ).
211. Заявка 2558523, 1977 г. (ФРГ).
212. Заявка 2322173, 1977 г. (Франция).
213. Пат. 4044072, 1977 г. (США).
214. Заявка 2544219, 1977 г. (ФРГ).
215. Пат. 4057519, 1977 г. (США).
216. Пат. 4028297, 1977 г. (США).
217. Пат. 3986231, 1976 (США).
218. *Weil E. D.* — Flame Retardancy of Polymeric Materials, 1975, № 4, p. 185—243.
219. *Kichinosuke H. e. a.* — J. Electron. Spectr. a. Related Phenom., 1975, v. 6, p. 333—345.
220. *Learmonth G. S., Osborn P.* — J. Appl. Polymer Sci., 1968, v. 12, № 8, p. 1815—1823.
221. *Gibov K. M. e. a.* Prepr. 4 Conf. «Nonflammabil. Polym. Mater.», Bratislava, 1976, p. 69—71.
222. *Nametz R. S.* — Ind. Eng. Chem., 1967, v. 59, № 5, p. 99—116.
223. *Кодолов В. И. и др.* — Пласт. массы, 1969, № 10, с. 40—43.
224. Пат. 4064544, 1977 г. (США).
225. *Cleaver R. F.* — Plastics a. Polymers, 1970, v. 38, № 135, p. 198—205.
226. Пат. 52—22377, 1977 г. (Япония).
227. Kunststoffe, 1977, Bd. 67, № 1, S. 34—38.
228. *Донин М. А. и др.* — Сообщ. АН Груз. ССР, 1977, т. 87, № 1, с. 101—103.
229. *Воробьев Н. И. и др.* — ЖПХ, 1971, т. 44, № 7, с. 1445—1449.
230. *Learmonth C. S., Thwalte D. G.* — Brit. Polymer J., 1969, v. 1, p. 154.
231. Пат. 4045173, 1977 г. (США).
232. А. с. 398106 (СССР).
233. РЖХим, 1978, 1С312Д.
234. *Desper C. R. e. a.* — Am. Chem. Soc. Polymer Prepr., 1977, v. 18, № 2, p. 73—76.
235. *Taniuti A.* — Plast. Mater., 1977, v. 18, № 8, p. 31—35.
236. РЖХим, 1978, 4Т66.
237. Пат. 4024092, 1977 г. (США).
238. РЖХим, 1977, 11Т97.
239. Пат. 4039509, 1977 г. (США).
240. *Jolles Z. E.* — Plast. Inst. Trans. J., 1967, № 2, p. 3.
241. *Петренко Ю. М. и др.* — Стекло и керамика, 1974, № 5, с. 30.
242. Mod. Plast. Intern., 1975, v. 5, p. 50—53.
243. Mod. Plast. Intern., 1976, v. 6, p. 42—44.
244. *Coating J. L.* — Plast. Eng., 1976, v. 32, № 2, p. 29—33.
245. *Василенок Ю. И. и др.* — Изв. вузов. Химия и химическая технология, 1976, т. 19, № 2, с. 281—284.
246. РЖХим, 1978, 9Т642.
247. Пат. 4046721, 1977 г. (США).
248. *Fitzer E., Müller D.* — Chem. Ztg., 1972, Bd. 96, № 1, 2, S. 20.

249. *Włodarski R., Kalinowski B.* — Przem. chem., 1971, v. 50, № 10, p. 661.
250. *Bürger A. e. a.* — Am. Chem. Soc. Polymer Prepr., 1973, v. 14, № 1, p. 430.
251. *Kawamura K., Jenkins G. M.* — J. Mater. Sci., 1972, v. 7, № 10, p. 1099.
252. *Котоносов А. С. и др.* — ДАН СССР, 1969, т. 185, № 6, с. 1316.
253. *Blayden H. E.* — J. chem. phys. phys.-chim. biolog., 1968, p. 15.
254. *Kovačič P., Kyriakis A.* — Tetrahedron Letters, 1962, № 11, p. 467—469.
255. *Иванов Б. Е. и др.* — В кн.: Энциклопедия полимеров. М., Советская энциклопедия, 1977, Т. 3, с. 754—758.
256. *Ogata N., Harada M.* — J. Polymer Sci., Polymer Letters Ed., 1977, v. 15, № 9, p. 551—554.
257. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1977, v. 15, № 2, p. 513—519.
258. *Сосин С. Л., Меренкова Е. Н.* — Высокомолекулярное соединение, 1969, сер. Б, т. 11, № 3, с. 19.
259. *Hindersinn R. R., Boyer N. E.* — Ind. Eng. Chem., 1964, v. 56, № 2, p. 141.
260. *Ермоленко И. Н. и др.* — Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, 1974, № 5, с. 78—83.
261. *Каркозова Г. Ф. и др.* — Пласт. массы, 1970, № 5, с. 33.
262. *Dolinaki R. J., Novak R. M.* — Nuova chim., 1969, v. 45, № 5, p. 29.
263. *Lierps R. e. a.* — Radiat. Phys. a. Chem., 1977, v. 9, № 4—6, p. 465—474.
264. Пат. 4035447, 1977 г. (США).
265. *Prins M. e. a.* — J. Appl. Polymer Sci., 1966, v. 20, № 11, p. 2971—2978.
266. Пат. 52—33680, 1977 г. (Япония).
267. Encyclopedia of Polymer Science Technology. N. Y., 1969. V. 10. 891 p.
268. *Бобырев В. Г., Хардин А. П.* — В кн.: Функциональные органические соединения и полимеры. Волгоград, 1973, с. 24.
269. *Левин Я. А. и др.* — ДАН СССР, 1977, т. 236, № 2, с. 387—389.
270. *Быкова Л. В. и др.* — Пласт. массы, 1968, № 1, с. 36.
271. Пат. 4033983, 1977 г. (США).
272. Пат. 4022851, 1977 г. (США).
273. Пат. 51—44036, 1976 г. (Япония).
274. А. с. 504779 (СССР).
275. *Oley F. H. e. a.* — J. Cell. Plast., 1972, v. 8, № 3, p. 156—159.
276. Пат. 4054543, 1977 г. (США).
277. Пат. 4052345, 1977 г. (США).
278. Заявка 2549569, 1977 г. (ФРГ).
279. Пат. 125746, 1977 г. (ГДР).
280. *Fraser A. H., Meteger W.* — Am. Chem. Soc. Polymer Prepr., 1968, v. 9, № 2, p. 1150.
281. Заявка 52—52993, 1977 г. (Япония).
282. Пат. 3736293, 1973 г. (США).
283. *Магдеев Н. М. и др.* — Высокомолекулярное соединение, 1971, сер. А, т. 13, № 10, с. 2380—2385.

284. Андрианов К. А. и др. — Высокомолекулярные соединения, 1969, сер. А, т. 11, № 6, с. 1242.
285. Кодолов В. И., Спаский С. С. — В кн.: Элементоорганические соединения. Свердловск, 1966, с. 85—87.
286. А. с. 162661 (СССР).
287. А. с. 170663 (СССР).
288. Раскина Л. П. Канд. дис. М., МИТХТ, 1968.
289. Кодолов В. И. Канд. дис. Свердловск, ИХУФ АН СССР, 1968.
290. Бениг Г. В. Ненасыщенные полиэферы. М., Химия, 1968. 254 с.
291. Воробьев В. А. Технология строительных материалов и изделий из пластмасс. М., Высшая школа, 1974. 472 с.
292. Пат. 49—34197, 1974 г. (Япония).
293. Пат. 48—13637, 1977 г. (Япония).
294. Пат. 4054720, 1977 г. (США).
295. Пат. 52—24547, 1977 г. (Япония).
296. Atkins K. E. e. a. — Polymer Eng. a. Sci., 1978, v. 18, № 2, p. 73—77.
297. Kontides D. A. e. a. — J. Fire a. Flammabil., 1976, v. 7, № 3, p. 401—426.
298. Пат. 52—22653, 1977 г. (Япония).
299. Пат. 4000011, 1976 г. (США).
300. Пат. 51—134762, 1976 г. (Япония).
301. Бейлика В. И. и др. — Пласт. массы, 1977, № 11, с. 32—34.
302. Караскев С. и др. — Химия и индустрия (ПРБ), 1974, т. 46, № 9, с. 395—397.
303. Пат. 4035315, 1977 г. (США).
304. Пат. 48—30466, 1973 г. (Япония).
305. Пат. 4014770, 1977 г. (США).
306. Пат. 52—11358, 1977 г. (Япония).
307. Пат. 52—14756, 1977 г. (Япония).
308. Пат. 52—22398, 1977 г. (Япония).
309. Пат. 4018724, 1977 г. (США).
310. Пат. 52—32674, 1977 г. (Япония).
311. А. с. 535323 (СССР).
312. Пат. 89607, 1977 г. (ПНР).
313. Пат. 4052526, 1977 г. (США).
314. Пат. 4035325, 1977 г. (США).
315. Дурасова Т. Ф. и др. — Авиационные материалы. науч.-техн. сб. ВИАМ ОНТИ, 1966, № 5, с. 33—36.
316. Заявка 2316277, 1977 г. (Франция).
317. Пат. 4055523, 1977 г. (США).
318. Васильева Э. А. и др. — В кн.: Вспененные пластические массы. Сб. трудов НПО «Пластик». М., 1976, с. 160—164.
319. Пат. 4032490, 1977 г. (США).
320. Румянцев В. Д. и др. — Пласт. массы, 1977, № 3, с. 57—60.
321. Заявка 51—47178, 1976 г. (Япония).
322. Пат. 4035325, 1977 г. (США).
323. Пат. 48—43382, 1973 г. (Япония).
324. Пат. 3965214, 1976 г. (США).
325. Пат. 3986231, 1976 г. (США).
326. Пат. 51—37106, 1976 г. (Япония).
327. Kimura N. e. a. — Kogyo Kagaku Zasshi, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 1976, № 12, p. 1960—1962.
328. Пат. 4038237, 1977 г. (США).

329. Пат. 52 13215, 1977 г. (Япония).
330. Пат. 3812080, 1974 г. (США).
331. Пат. 3856887, 1974 (США).
332. *Лазгунова Э. П. и др.* — Труды ВНИИПК и ПС. М., 1977, № 46, с. 22—29.
333. Пат. 4053454, 1977 г. (США).
334. Пат. 4028330, 1977 г. (США).
335. Пат. 4024102, 1977 г. (США).
336. Пат. 52—22377, 1977 г. (Япония).
337. Пат. 4043980, 1977 г. (США).
338. Пат. 52—8889, 1977 г. (Япония).
339. Заявка 2544550, 1977 г. (ФРГ).
340. Пат. 4045406, 1977 г. (США).
341. Заявка 52—85252, 1977 г. (Япония).
342. Пат. 4032517, 1977 г. (США).
343. *Sello S. B., Pearce E. M.* — *Polymer News*, 1977, v. 3, № 5, p. 260.
344. Пат. 79782, 1975 г. (ПНР).
345. Пат. 4027062, 1977 г. (США).
346. Пат. 52—18320, 1977 г. (Япония).
347. Пат. 4059546, 1977 г. (США).
348. *Perkins R. M. e. a.* — *Thermochim. Acta*, 1977, v. 20, № 3, p. 263—277.
349. *Sello S. B. e. a.* — *Textilveredlung*, 1977, v. 12, № 8, p. 350—355.
350. Пат. 4053450, 1977 г. (США).
351. Пат. 4053560, 1977 г. (США).
352. Пат. 1471551, 1977 г. (Англия).
353. Пат. 4040843, 1977 г. (США).
- (354) *Холкер Дж.* Промышленная органическая химия. М., Мир, 1977. 700 с.
355. *Frank A. W., Drake G. L.* — *J. Appl. Polymer Sci.*, 1977, v. 21, № 11, p. 3087—3097.
356. *Сибирикова Р. Д. и др.* — В кн.: Новые полимерные материалы и перспективы их применения для повышения качества продукции в легкой и текстильной промышленности. Тезисы докл., Иваново, 1977, с. 49—50.
357. *Change L. H., Timpa J. D.* — *Text. Res. J.*, 1977, v. 47, № 6, p. 418—422.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Алюмоаммонийфосфаты 126
Алюмосиликаты 145
Аминофосфонаты 33
Антипирены 9
Антипирлирующие модификаторы 36, 38, 104, 193—197
классификация 202
общего назначения 30
применение 38, 196
на стадии отверждения 203—207
— — полимераналогичных превращений 197—202
— — полимеризации 208—219
Антипирлирующие составы 9
галогенсодержащие 156—160
классификация 34—36
общего назначения 34
рецептуры 187—192
сурьмусодержащие 156—160
эффект действия 154
Ароматические амины 114
- 1,3-Бис(2,4,6-трибромфенокси)-пропан 36
2,2-Бис[3,5-дибром-4-(2-оксизтоксифенил)]пропан 37
Борная кислота 143
Бромстирол 37
- Воспламеняемость 8, 46
методы определения 40, 42
параметры 74—77
Время
зажигания 8
затемнения 59
самостоятельного горения 25
Выгорание 46—47
- Галогеналкилы 84
Галогенводороды 85
Гексабромбензол 32, 84
Гидроксид алюминия 33, 144
- Гидрофобизирующие добавки 228
Горение 7, 100
в газовой фазе 7, 8
в твердой фазе 7
Горючесть 7, 8, 21, 25
древесины 12
методы определения 39, 40
параметры 74—77
пенополиуретанов 13
полиуретанов 12
целлюлозы 12
- Диаллилхлоридат 38
Диалкилфосфиты 37
Дициандиамид 112
Дымообразование 25
методы определения 40, 56
параметры 59, 60
- Жаростойкость 47
- Замедлители горения 10, 30, 104
азотсодержащие 113
алюминийсодержащие 139
ацтогонизм 181, 183
борсодержащие 139
выбор 26, 27
галогенсодержащие 98—101, 162
деструкция 83—88, 113—115, 120, 128—134, 143—146
классификация 30
критерий оценки эффективности 50, 85
механизм действия 40, 41, 78, 98, 99, 119, 134, 135, 137, 151—154
в газовой фазе 50
в зоне пиролиза 113, 114
в предпламенной зоне 113
в твердой фазе 51
каталитический 120, 121, 146
огнезащитный 126

Замедлители горения
металлосодержащие 139
общего назначения 30, 31, 104
полимерных материалов 220—250
волокон 250—256
композиционных 220—226
конструкционных 227—234
пленок 250—256
теплоизоляционных 235—243
тканей 250—256
электронизоляционных 244—250
распад 97, 115, 118, 119
реентуры 25—29
свойства 78—82, 104—112, 120—128, 135, 139, 142
синергизм 154, 155, 162, 175, 181
токсичность 138
фосфорсодержащие 31
с элементами V группы 104—120
эффективность 25, 33, 39—42, 50, 85, 105

Ингибиторы 83
горения 84, 85
термоокисления 104
эффективность 84
Индекс распространения пламени 76

Калориметрическая бомба 54
Камера дымовая 53
Карбонаты металлов 139, 143
Катализаторы
коксования 120, 146
комплексные 128
Кислородный индекс 7, 27, 74
определение 42, 43
Кислоты Льюиса 126, 160
Коксовое число 47
Коксовый остаток
определение 55, 74
Композиционный параметр 75
Метод(ы)
дифференциального термо-

Метод(ы)
гравиметрического анализа 61
калориметрические 52—56
керамической трубы 49
кинетические 39
концентрационные 39
огневой трубы 48
определения горючести 39
— дымообразования 56 сл.
— пожароопасности 40
— распространения пламени 48
— состава и количества выделяющихся газов 60—65
— свободных радикалов в предпламенной зоне 64
— скорости горения 40, 46—51
снижения горючести 15—21

Модификаторы антипиррирующие См. Антипиррирующие модификаторы
Модификация материалов 10, 13

Огнезащита 9, 11, 14, 25
Огнезащищенность 9
Огнеретардант 9
Огнестойкость 8, 9, 21, 25
методы определения для материалов 71, 72
— испытания конструкций 73, 74
Оксиды металлов 143
Оптическая плотность 58

Парафины хлорированные 84
Пенопласты 241
Пенополивинилхлорид 238
Пенополиуретаны 239
Пентабромтолуол 32
Пентахлорфенолят натрия 228
Пероксиды бромированные 37
Пламяретарданты 9
Пластмассы газонаполненные 235
Пожароопасность 8, 25, 41
Показатель горючести 52
Покрытия огнезащитные 9, 10

Полвинилбромид 32
Полвинилхлорид 32
Полифосфаты 38
Полиэтилен хлорированный 32
Поропласты 241
Пределы огнестойкости
конструкции 11
материала 11
методы определения 40

Самозатухаемость 8, 105
Самостоятельное распростра-
нение пламени 7

Синергисты 9, 104

Скорость
горения 40
распространения пламени
25, 46

Смеси синергические 154, 156,
160—162

СО-индекс 24

Составы огнегасящие 10

Спектрометр магнитный рент-
геноэлектронный 70, 71

Стабилизаторы 9, 34
пенополиуретанов 84

Степень горючести 31, 32

Температура
воспламенения 8
пламени 23

Термостабилизаторы 114
полнакрилонитрила 84

Тетрабромгидрохиноны 37
Тетракс (оксиметил) фосфоний-
хлорид 33

Тетрахлоргидрохиноны 37

Токсичность
коэффициент 65
продуктов горения 22—24,
101—103

Триалкилфосфиты 37

Триаллилцианурат 37

Трикризилфосфат 105, 106, 112
хлорированный 37

Триоксид сурьмы 10, 36

Трис (2,3-дибромпропил) фос-
фат 33

Условный элементный эквива-
лент 154, 156

Фосфазены 33

Фосфиты 114

Фосфор красный 10

Хлорпарафин 32

Хлорстирол 37

Хлорэндиковая кислота 37

Штрихдиаграммы 215